

# Primjena analitičkih metoda za klasifikaciju arheoloških uzoraka iz antičke keramičarske radionice u Crikvenici

---

Zubin Ferri, Tea

Doctoral thesis / Disertacija

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:497127>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Tea Zubin Ferri

**PRIMJENA ANALITIČKIH METODA ZA  
KLASIFIKACIJU ARHEOLOŠKIH UZORAKA IZ  
ANTIČKE KERAMIČARSKE RADIONICE U  
CRIKVENICI**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.

---





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Tea Zubin Ferri

**APPLICATION OF ANALYTICAL METHODS FOR  
CLASSIFICATION OF ARCHAEOLOGICAL SAMPLES FROM  
ANTIQUÉ PRODUCTION CENTRE IN CRIKVENICA**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2020.

---







Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Tea Zubin Ferri

**PRIMJENA ANALITIČKIH METODA ZA  
KLASIFIKACIJU ARHEOLOŠKIH UZORAKA IZ  
ANTIČKE KERAMIČARSKE RADIONICE U  
CRIKVENICI**

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr.sc. Sanda Rončević

Zagreb, 2020.

---





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Tea Zubin Ferri

**APPLICATION OF ANALYTICAL METHODS FOR  
CLASSIFICATION OF ARCHAEOLOGICAL SAMPLES FROM  
ANTIQUÉ PRODUCTION CENTRE IN CRIKVENICA**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Sanda Rončević, Professor

Zagreb, 2020.

---



---

## Zahvale

*Iz sveg srca zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Sandi Rončević, taj lijepi osjećaj da netko misli na tebe i da ti pomaže u današnje je vrijeme neprocjenjivo. Od svih njenih osobina najviše volim i cijenim njenu iskrenost, izravnost, brzinu razmišljanja i rješavanja problema. Hvala!*

*Dr. sc. Goranki Vrkljan Lipovac isto zahvaljujem iz sveg srca i smatram ju zapravo drugom mentoricom. Oni naši razgovori, razmišljanja i promišljanja su se odvijali baš kad mi je najviše trebalo i bili su velik poticaj. Jedva čekam da nastavimo s istraživanjima. Super je da smo se našle!*

*Hvala velika Ani Konestra, njena strpljivost i trud puno su mi značili i nekako smirivali kroz čitav taj proces. Hvala velika!*

*Zahvaljujem kustosici Arheološkog Muzeja u Zadru, Dušanki Romanović i dr.sc. Igoru Borziću na slanju uzoraka..*

*Veliko hvala dr. sc. Ivanu Nemetu, za sve informacije, sugestije, trudu i savjetima, kad god mi je trebalo, a bilo je situacija... Hvala puno!*

*Veliko hvala i mojoj Danijeli Poljuha (isto dr. sc. ☺) na ispravicima, potpori i iskrenom prijateljstvu.*

*Hvala i svojoj kolegici Josipi Bilić na pomoći i izdražavnju sa mnom. Ako je itko pita, sigurna sam da će reći da je vrijedilo ☺*

*Zahvaljujem svojoj obitelji, Ivi najviše, na potpori i strpljenju, znam da u određenim trenucima nije bilo lako, stoga, hvala velika.*

*Hvala svima koji su na bilo kakav način sudjelovali u stvaranju ovog rada. Ili me na bilo koji način trpjeli dok sam na njemu radila... Hvala!*

---



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Cilj i svrha rada.....</b>	<b>2</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Analitičke metode u arheometrijskim istraživanjima .....</b>	<b>3</b>
2.1.1 <i>Infracrvena spektroskopija uz Fourierovu transformaciju (FT-IR).....</i>	<i>5</i>
2.1.2 <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijski disperzivna spektroskopija (SEM/EDS).....</i>	<i>6</i>
2.1.3 <i>Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).....</i>	<i>8</i>
2.1.4 <i>Multivarijatne metode u klasifikaciji keramike.....</i>	<i>8</i>
2.1.5 <i>Suvremena dostignuća i budući razvoj klasifikacije arheološke keramike .....</i>	<i>13</i>
<b>2.2. Arheometrijska istraživanja crkveničke keramike.....</b>	<b>14</b>
2.2.1 <i>Pregled dosadašnjih istraživanja.....</i>	<i>14</i>
2.2.2 <i>Sastav crkveničke keramike .....</i>	<i>15</i>
2.2.3 <i>Problematika klasifikacije i istraživački potencijal crkveničke keramike .....</i>	<i>17</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. Postupak uzorkovanja i opis uzoraka .....</b>	<b>19</b>
3.1.1 <i>Odabir arheoloških uzoraka .....</i>	<i>19</i>
3.1.2 <i>Odabir uzoraka iz distribucije .....</i>	<i>19</i>
3.1.3 <i>Postupak uzorkovanja za analizu i opis uzoraka .....</i>	<i>20</i>
<b>3.2. Postupci pripreme i analize laboratorijskih uzoraka .....</b>	<b>25</b>
3.2.1 <i>Priprema uzorka za analizu metodom ICP-MS.....</i>	<i>25</i>
3.2.2 <i>Analiza metodom SEM-EDS .....</i>	<i>27</i>
3.2.3 <i>Analiza metodom FT-IR.....</i>	<i>29</i>
3.2.4 <i>Obrada rezultata.....</i>	<i>31</i>
<b>3.3. Kemometrijske metode obrade podataka.....</b>	<b>31</b>
3.3.1 <i>Analiza glavnih komponenata i hijerarhijska analiza klastera .....</i>	<i>31</i>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. Sastav crkveničke keramike.....</b>	<b>32</b>
4.1.1 <i>Interpretacija ICP-MS rezultata .....</i>	<i>32</i>



---

<b>4.2. Taloženje i djelovanje elemenata iz morske vode i tla .....</b>	<b>38</b>
<i>4.2.1. Rezultati analiza metodom FT-IR .....</i>	<i>60</i>
<b>4.3. Referentna grupa crikveničke keramike.....</b>	<b>67</b>
<i>4.3.1. Minimalno promjenjivi elementni sastav crikveničke referentne grupe .....</i>	<i>68</i>
<b>4.4. FT-IR spektroskopija kao metoda probira pri klasifikaciji crikveničke antičke keramike .....</b>	<b>68</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>72</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>74</b>
<b>§ 7. PRILOZI.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXVI</b>







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### PRIMJENA ANALITIČKIH METODA ZA KLASIFIKACIJU ARHEOLOŠKIH UZORAKA IZ ANTIČKE KERAMIČARSKE RADIONICE U CRIKVENICI

Tea Zubin Ferri

Klasifikacija i usporedba arheoloških keramika iznimno su zahtjevni postupci, čak i u slučajevima kada je poznato porijeklo ovakvih pronalazaka. Različiti uvjeti pohrane i obrade uzoraka keramike nakon arheoloških iskopavanja mogu rezultirati zamjetnim fizikalno-kemijskim promjenama u samim uzorcima i time znatno otežati postupak klasifikacije. Kombinacija naprednih analitičkih metoda za određivanje kemijskog sastava i morfologije te multivarijantnih statističkih metoda osigurava prepoznavanje ovih procesa i pomaže u razlikovanju međusobno sličnih uzoraka. U ovom radu istražene su razlike u kemijskom sastavu keramičkih fragmenata proizvedenih u antičkoj radionici u Crikvenici, Republika Hrvatska. Analitičke metode SEM-EDS, FT-IR, ICP-MS primijenjene su u karakterizaciji sastava i post-depozicijskih promjena u kopnenim i podmorskim pronalascima. Kemometrijska obrada rezultata elementnog sastava dobivenog metodom ICP-MS te obrada rezultata dobivenih metodom FT-IR, temeljila se na univarijantnim i multivarijantnim testovima. Analiza glavnih komponenti (PCA) rezultirala je jasnim razlikovanjem glavnih skupina uzoraka kao što su kopneni, podmorski i desalinizirani uzorci keramike. Postojanje podskupine desalinizirane keramike utvrđeno je prema promjenama omjera sadržaja akumuliranih elemenata. Rimska keramika iskopana na području antičke radionice u Crikvenici karakterizirana je kao referentna skupina. Rezultati pokazuju da je sadržaj elemenata Ho, Ce, La, Lu, Tb, Gd, Eu i Sm najmanje podložan post-depozicijskim promjenama unutar definirane referentne skupine keramike.

(111 stranica, 45 slika, 10 tablica, 92 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: arheološka keramika, infracrvena spektroskopija u Fourierovoj transformaciji, kemometrijska klasifikacija, skenirajuća elektronska mikroskopija i energijsko disperzivna spektroskopija

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Rad prihvaćen: 9. siječnja 2019. godine

Ocjenitelji:

Prof. dr. sc. Predrag Novak, PMF Zagreb

Prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić, PMF Zagreb

Dr. sc. Goranka Lipovac Vrkljan, Institut za Arheologiju, Zagreb





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### APPLICATION OF ANALYTICAL METHODS FOR CLASSIFICATION OF ARCHAEOLOGICAL SAMPLES FROM ANTIQUE PRODUCTION CENTRE IN CRIKVENICA

Tea Zubin Ferri

Classification and comparison of archaeological ceramics are extremely challenging procedures, even when the origin of such finds is known. Different storage and processing conditions of ceramics samples after archaeological excavations can result in notable physicochemical changes in the samples and thus significantly complicate the classification process. The combination of advanced analytical methods for determining chemical composition and morphology along with multivariate statistical methods ensures the recognition of these processes and helps in distinguishing similar patterns. In this work, the differences in the chemical composition of ceramic fragments produced in the ancient workshop in Crikvenica, Republic of Croatia, were studied. The analytical methods SEM/EDS, FT-IR, ICP-MS were applied in characterization of the composition and post-depositional changes in land and submarine finds. Chemometric processing of the results of the elemental composition obtained by the ICP-MS method and the processing of the results obtained by the FT-IR method were based on univariate and multivariate tests. Principal Component Analysis (PCA) resulted in the clear distinction between major groups of samples such as land, submarine and desalinated ceramics finds. The existence of a subgroup of desalinated ceramics was defined on the basis of changes in the concentration ratio of the accumulated elements. The pottery, which was excavated in the area of the Roman workshop in Crikvenica is characterized as the reference group. The results show that the content of the elements Ho, Ce, La, Lu, Tb, Gd, Eu and Sm is the least receptive to post-depositional changes within the defined reference group.

(111 pages, 45 figures, 10 tables, 92 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: archaeological ceramics, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Chemometric classification, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy

Supervisor: Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

Thesis accepted: 9<sup>th</sup> January 2019

Reviewers:

Dr. Predrag Novak, Full Professor, PMF Zagreb

Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor, PMF Zagreb

Dr. Goranka Lipovac Vrkljan, The Institute for Archaeology, Zagreb

---

[Ova stranica je namjerno ostavljena prazna tako da dokument bude prilagođen za obostrani ispis, a ovaj tekst je potrebno izbrisati prije predaje rada.]

## § 1. UVOD

Antički proizvodni keramičarski kompleks u Crikvenici ističe se među onima koji su izravno potvrđeni arheološkim ostacima radioničkih objekata kao što su peći, bazeni za obradu sirovine, zatvoreni ili natkriveni prostori za izradu i sušenje proizvoda, a također ostacima proizvodnog asortimana i otpada, lončarskom alatu te potvrđenim i provjerenim izvorima sirovine<sup>1-3</sup>. Značajke koje izdvajaju ovu radionicu nisu samo njeni izvrsno sačuvani sadržaji,<sup>4</sup> nego i specifične tipološke karakteristike i tehnološka ujednačenost njezine keramičarske proizvodnje,<sup>5-8</sup> kao i distribucija njezinih proizvoda.<sup>9</sup> Lokacija uspostave spomenutog proizvodnog kompleksa pomno je odabrana, uzimajući u obzir lokalne prirodne resurse i sirovine odnosno tekuću vodu, izvorišta gline i drva za ogrjev.<sup>8</sup> Radionica je podignuta u dolini ušća Dubračine, u području nataloženih sedimenata iz flišne doline Vinodol, osiguravajući tako glavni izvor sirovine, glinu.<sup>15</sup> Vrlo prikladni okolišni uvjeti pogodovali su razvoju proizvodne aktivnosti na površini većoj od 6000 metara kvadratnih, svrstavajući tako Crikvenički centar u veće rimske proizvodne komplekse.<sup>17</sup>

Keramičarski proizvodi nastali u Crikvenici distribuirali su se i koristili na prostoru sjevernog dijela istočnojadranske obale, u njegovom neposrednom zaleđu i na pripadajućim otocima,<sup>9-11</sup> kao i šire. Na razini arheološke znanosti, njihova se proizvodna izvornost analizirala i potvrdila metodom usporedbe njenih morfoloških i strukturnih obilježja, keramičkih faktura iščitanih makroskopskom analizom presjeka (tzv. fabrikata). Ista obilježja crikveničke keramike pronađene unutar prostora radionice, a koja nije bila upućena na tržište odnose se i na radionički otpad.<sup>6,7,12</sup> Dodatni arheološki argument u utvrđivanju proizvodne izvornosti distribuirane crikveničke keramike s njenim proizvodnim središtem jesu radionički pečati na dijelu proizvodnog asortimana, na krovnim pločama, tegulama.<sup>6,7,12-14</sup>

U svrhu karakterizacije kemijskog sastava i dubljeg upoznavanja tehnologije izrade, odabrani ulomci keramike i gline analizirani su metodama rendgenske difrakcije praha (XRD)<sup>15</sup> i spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).<sup>16</sup> Provedena istraživanja imala su za cilj utvrđivanje kemijskog sastava odnosno mineraloških faza crikveničke keramike pronađene na lokalitetu radionice te onih iz distribucijskih nalazišta duž istočnojadranske obale te njihovu usporedbu s uzorcima gline preuzetih u blizini radionice. Rezultati provedenih istraživanja pokazali su određenu sličnost kemijskog sastava ispitanih ulomaka, međutim,



opažene razlike ostale su djelomično neobjašnjene. Razlog tomu bila je iznenadna smrt dr. sc. Lugovića, koji je započeo istraživanje te nezainteresiranost interdisciplinarnih stručnjaka za nastavak istraživanja. Takav splet okolnosti onemogućio je razvijanje daljnjih metoda istraživanja i zapravo uspostave metodologije za buduće nalaze crikveničke keramike.

## 1.1. Cilj i svrha rada

Cilj ovog rada bio je rastumačiti uočene razlike u kemijskom sastavu prethodno analiziranih ulomaka crikveničke keramike naprednim analitičkim metodama te uspostaviti kemometrijsku metodu klasificiranja postojećih pronalazaka, koja bi poslužila u klasificiranju svih budućih keramičkih nalaza iz iste radionice.

Razlike u kemijskom sastavu te strukturne promjene u odnosu na okoliš iskopa, u ispitanoj su keramici promatrane skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). U tu je svrhu provedena mikro-analiza kemijskog sastava pomoću energijski disperzivne spektroskopije (SEM/EDS). Metodom infracrvene spektroskopije uz Fourierove transformacije (FT-IR) ispitan je sastav keramičkih ulomaka i gline kako bi se uočile moguće sličnosti i razlike. Dobiveni spektri korišteni su u provedbi multivarijantnih metoda odnosno hijerarhijske rojne analize i analize glavnih komponenata (PCA). S obzirom na jednostavnost provedbe ispitivanja i pripreme uzoraka, dostupnost velikog broja spektara standarda te ekonomičnost metode, analiza FT-IR spektroskopijom provedena je uz naknadnu multivarijantnu statističku obradu signala u spektrima, kako bi se uspješnost klasifikacije uzoraka obradom FT-IR spektara usporedila s rezultatima metoda XRD, ICP-MS i SEM/EDS. Na osnovi rezultata spomenutih analitičkih i klasifikacijskih metoda donesena je procjena efikasnosti kombinacije spomenutih metoda i mogućnosti klasifikacije Crikveničke, ali i keramike iz drugih ishodišta.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Analitičke metode u arheometrijskim istraživanjima

Analize kemijskog sastava i drugih značajki arheološke keramike počele su se obavljati u drugoj polovici prošlog stoljeća simultano s razvojem naprednih instrumentnih analitičkih metoda.<sup>18</sup> Postoje i nešto raniji primjeri koji sežu u 19. stoljeće, no sistematična istraživanja arheološke keramike počinju unazad šezdeset godina. Smatra se kako je američka arheologinja Anne O. Shepard, 1936. godine prva objasnila metodologiju laboratorijskih analiza i definirala njihovu primjenu u arheologiji.<sup>18-20</sup>

Naziv ove znanstvene discipline prvi se put pojavljuje 1958. godine kao naslov britanskog časopisa *Archaeometry*<sup>21</sup> koji je ujedno i prvi specijalizirani časopis ove tematike. Iako su od tada napisani mnogi radovi koji naglašavaju korisnost multidisciplinarnog i interdisciplinarnog pristupa u arheologiji, prihvaćanje sustavne primjene prirodnih znanosti u obradi arheoloških nalaza, prvenstveno keramike, događalo se relativno sporo i nerijetko s polemikama. Iz svog osobnog iskustva mogu reći da je to proces koji se na našim prostorima odvija i danas.

Arheometriju valja shvatiti prvenstveno kao pomoćni alat u arheološkom istraživanju, a moderne analitičke tehnike moraju služiti u pružanju odgovora na pitanje „Što želite znati o ovom predmetu?“. Pritom se arheometrija referira na izmjeriva svojstva predmeta koja arheologu u određenom trenutku njegovog istraživanja postaju ključna. U tom kontekstu, etablirane metode kojima se danas ispituju sastav i morfološke značajke arheološke keramike su brojne, ali i međusobno vrlo različite prema izvedbi i vrsti podataka koje pružaju (tablica 1.<sup>22-33</sup>).

**Tablica 1.** Pregled modernih instrumentnih tehnika za analizu keramike

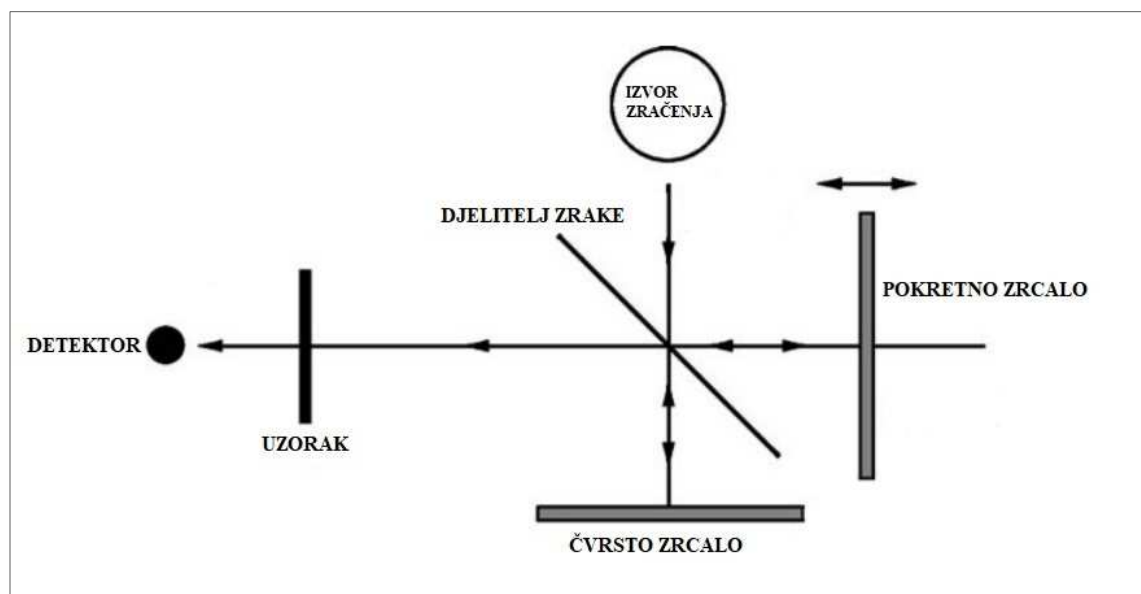
Naziv	Količina potrebnog uzorka	Rezultati / vrsta informacije
Svjetlosna mikroskopija (LM)	Od nekoliko miligrama do nekoliko grama	Vizualni pregled i prepoznavanje minerala i drugih primjesa
Elektronska mikroskopija (SEM, TEM)	Od nekoliko miligrama do nekoliko grama	Mikro-morfologija, prepoznavanje minerala i drugih primjesa
Energijski disperzivna spektroskopija (EDS)	Od nekoliko miligrama do nekoliko grama	Elementni sastav pojedinih primjesa i minerala u točki, liniji ili području
Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)	Od nekoliko miligrama do nekoliko grama	Kvantificirani elementni sastav
Rendgenska difrakcija praha (XRD)	Nekoliko grama	Kvantificirani ili semi-kvantificirani mineraloški sastav (mineralne faze)
Infracrvena spektroskopija (FT-IR)	Do 5 miligrama	Molekulski sastav minerala i primjesa
Fluorescencija x-zraka (XRF)	Nekoliko grama	Kvantificirani elementni sastav

S obzirom na to da keramika predstavlja najzastupljeniji arheološki nalaz, sustavna istraživanja jednog lokaliteta ili pojedinih razdoblja, ili pak nastojanja definiranja razlikovnosti lokalne keramičke proizvodnje prema uvezenoj, obično obuhvaćaju veliki broj uzoraka. Osim toga, vrlo se često arheolozima nameće pitanje klasifikacije keramike unutar lokaliteta. Ta se klasifikacija uglavnom provodi na temelju ishodišta (proizvodnje), uporabe, tehnologije izrade ili izvora sirovine, ali može obuhvaćati i druge direktno ili indirektno mjerljive aspekte keramike. Zbog brojnosti uzoraka nameće se potreba multivarijantnih statističkih metoda za obradu rezultata analiza, pomoću kojih se uzorci keramike mogu klasificirati. S obzirom na njihov jednostavni grafički prikaz i čitkost, najzastupljenije klasifikacijske metode arheoloških nalaza su analiza glavnih komponenata i hijerahijska rojna analiza.<sup>28-30,33</sup>

### 2.1.1 Infracrvena spektroskopija uz Fourierovu transformaciju (FT-IR)

Infracrvena spektroskopija analitička je tehnika koja je u zadnjih nekoliko desetljeća izravno doprinijela istraživanju organskih i anorganskih materijala u umjetnosti i arheologiji.<sup>36</sup> Posljednjih godina svjedočimo razvoju raširene mreže korisnika infracrvene spektroskopije, širenju baze podataka infracrvenih spektara te razvitku specifičnih tehnika ove analitičke metode ovisno o karakteristikama uzoraka. S obzirom na to da i anorganske skupine pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce u infracrvenom području spektra, spektroskopske se tehnike, a poglavito FT-IR<sup>26,27</sup>, često koriste i u analizi i identifikaciji anorganskih spojeva u arheološkoj keramici.

Zbog osjetljivosti i jednostavnosti u provođenju mjerenja, infracrvena spektroskopija je prikladna tehnika za obradu velikog broja uzoraka. Snimanje spektra traje kratko, tehnika je mikro-destruktivna, a FT-IR spektar je pogodan za daljnju obradu i utvrđivanje kemijskog sastava uzorka usporedbom sa spektrima standarda iz dostupnih biblioteka spektara. Štoviše, provedbom FT-IR spektroskopije moguća je i međusobna usporedba skupina uzoraka radi utvrđivanja njihovih sličnosti i različitosti. Stoga se ova tehnika kroz zadnje desetljeće potvrdila i u istraživanjima koja uključuju multivarijatne statističke metode u svrhu utvrđivanja porijekla arheološke keramike.<sup>28,29</sup> Mnogi radovi dokazuju da FT-IR spektri mogu vrlo dobro poslužiti kao alat za klasifikaciju velikog broja arheoloških keramičkih nalaza na temelju njihovog sastava, odnosno tzv. „molekularnog fingerprinta“.<sup>28,29,37,38</sup> Infracrveni spektar prikazuje intenzitet apsorpcije na različitim valnim duljinama (P), gdje je P obično nekoliko stotina. Eksperiment uobičajeno uključuje snimanje određenog broja spektara (N), pri čemu je  $N < P$ . Podatci se mogu rasporediti u matrici X (N,P) te koristiti za sve daljnje obrade i analize. Dodatno, u takvoj statističkoj analizi nije nužno uključiti sve snimljene vrpce u spektru, već je moguće odabrati samo one valne duljine, odnosno područja IR spektra, koje se smatra potrebnima, a pri tom izostaviti sve preostale.

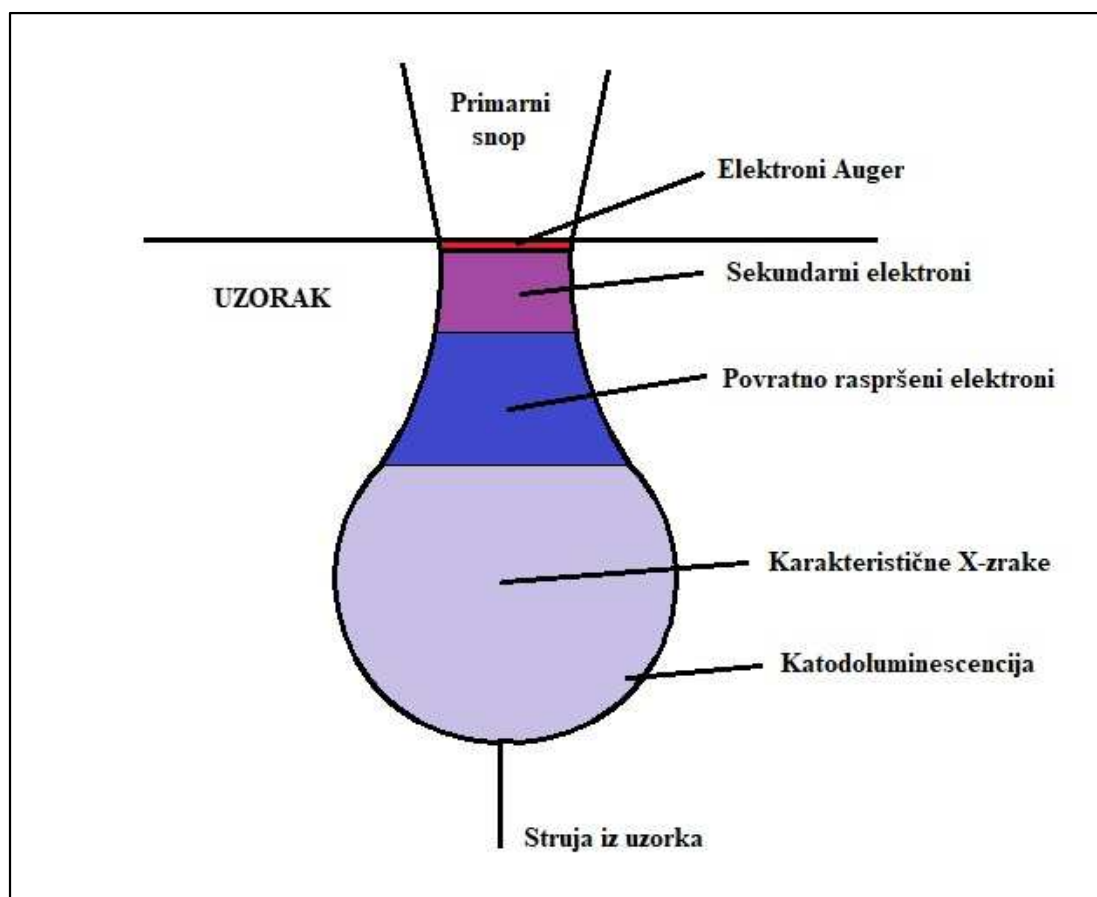


Slika 1. Shematski prikaz konstrukcije FT-IR spektroskopa.

### 2.1.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijski disperzivna spektroskopija (SEM/EDS)

Analiza keramike elektronskom mikroskopijom razvijala se simultano s analizom ostalih materijala (eng. *Material Science*). Sva postignuća u istraživanju čvrstih nevodljivih materijala u elektronskoj mikroskopiji primjenjuju se i u analizi arheološke keramike. Metoda SEM omogućava izravnu analizu strukture arheološke keramike, kako poliranih tako i lomljenih uzoraka.<sup>39</sup> Interakciju snopa elektrona i površine uzorka moguće je očitati na više načina. Očitavanja signala mogu se dobiti koristeći detektor za povratno raspršene (eng. *Backscattered Electrons Detector BSED*) ili sekundarne elektrone (eng. *Secondary Electrons Detector SED*), a to ovisi o informaciji koju se želi dobiti. Sekundarni elektroni se uglavnom koriste za istraživanje morfologije površine ispitnog uzorka. Ovdje se radi o elektronima niske energije (50 eV ili manje) koji proizlaze iz same površine uzorka (do 10 nm) te je njima moguće dobiti rezoluciju od nanometra ili manje.<sup>39</sup> Energija povratno raspršenih elektrona omogućava njihovo prodiranje u uzorak do jedne trećine ukupne dubine prodiranja elektronskog snopa (Slika 2). Zbog velikog volumena interakcije s materijom, detekcijom ovih elektrona dobiva se slika uzorka s izraženim kontrastom koji ovisi o atomskom broju atoma u uzorku (Z) te omogućuje izravno razlikovanje područja uzorka različitog sastava.

Interakcijom primarnog snopa elektrona i materije, dolazi do brojnih emisija koje se prikladnim detektorima mogu iskoristiti za dobivanje informacija o strukturi i sastavu uzorka (slika 2). Tako je uz analizu površine uzorka moguće ispitati i elementni sastav uzorka očitanjem karakterističnih rendgenskih zraka koje uzorak emitira (SEM/EDS). Pomoću modernih softverskih rješenja, uzorak je moguće ispitati pri različitim uvećanjima u točki, području, liniji ili izraditi elementnu mapu dijela površine ispitnog uzorka.



Slika 2. Prikaz interakcije snopa elektrona i materije u metodi SEM.

U analizi arheološke keramike korisna je primjena kako sekundarnih tako i povratno raspršenih elektrona na polirane kao i na lomljene uzorke. Informacije o keramičkim materijalima koje se mogu ovom metodom polučiti odnose se na: (I) sirove materijale rabljene za pripremu keramike, (II) tehnologiju pečenja, (III) dorade površine ili nanošenje glazura<sup>39,40</sup>, (IV) uporabu keramičkog predmeta te (V) na djelovanje okoliša na keramiku. Simultana analiza elementnog sastava pomoću energijski disperzivne spektroskopije te izravna opservacija

strukture, čine ovu metodu vrlo korisnom za brojne aplikacije odnosno za prikupljanje detaljnih podataka o sastavu i strukturi keramičkih uzoraka.

### 2.1.3 Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

Ova se metoda smatra jednom od najvažnijih spektrometrijskih metoda za kvantifikaciju glavnih elemenata i elemenata u tragovima u različitim materijalima<sup>30</sup> pa tako i u arheološkim keramikama. Iako je izvorno osmišljena za analizu geoloških materijala<sup>41</sup>, unatrag dvadesetak godina intenzivno se koristi i u arheometrijske svrhe, a najčešće za analizu velikog broja uzoraka keramike, stakla i sličnih čvrstih materijala. U usporedbi s drugim multi-elementnim tehnikama poput XRF ili INAA, metoda ICP-MS zahtijeva otapanje uzorka. Kada u sastav uzorka ulaze silikati i minerali koji mogu biti otporni na kiseline, kao što je u slučaju arheološke keramike, to predstavlja otežavajuću okolnost u postupcima pripreve otopina. S druge strane, metoda ICP-MS omogućava kvantificiranje elemenata rijetkih zemalja<sup>41</sup> što se pokazalo ključnim u studijama provenijencije keramike i ishodne sirovine. Metoda ima vrlo niske granice detekcije, daje jednostavne spektre i pruža informacije o udjelima izotopa.<sup>42</sup> Za razliku od analize otopljenih uzoraka, koja pruža uvid u ukupan kemijski sastav pojedinog uzorka keramike (eng. *bulk analysis*), novije varijante ove metode, poput tehnike laserskog otparavanja vezane uz spektrometriju mase uz induktivno spregnutu plazmu (LA-ICP-MS), omogućuju analizu odabranih primjesa u keramici, primjerice pigmenata i glazura na površini posuda (eng. *targeted analysis*).<sup>43</sup>

### 2.1.4 Multivarijatne metode u klasifikaciji keramike

Multivarijatne metode analize temeljene na eksperimentalnim podacima, vrlo se često koriste u klasifikaciji arheološke keramike.<sup>28-30,44,45</sup> Sedamdesetih se godina prošlog stoljeća pišu radovi prvih primjena statističkih metoda u rješavanju arheoloških problema.<sup>25</sup> U svim granama analitičke kemije, pa tako i u analitici arheološke keramike, podaci dobiveni iz laboratorijskih analiza, kemometrijskim se pristupom mogu učinkovitije interpretirati i objasniti. Najčešće korištene metode multivarijatne analize u obradi arheometrijskih podataka su analiza glavnih komponenti (PCA), hijerarhijska rojna analiza (HCA) te diskriminantna analiza, kvadratična i linearna (DA)<sup>43</sup>. Prve dvije metode spadaju u tzv. *unsupervised learning techniques* odnosno u

one tehnike analize podataka koje za cilj imaju identifikaciju prethodno nepoznate strukture među podacima. Pri provođenju tzv. *supervised learning technique*, poput diskriminantne analize, struktura podataka kao što su pojava klase ili skupine unutar podataka unaprijed je poznata.<sup>44</sup>

Analiza glavnih komponenata je multivarijatna analiza koju je prvi uveo Karl Pearson 1901. godine, a u njen današnji oblik razvio Harold Hotelling 1933. godine. Radi se o statističkoj metodi koja je od velike važnosti u istraživanju ponašanja velikih skupina podataka, a prikladna je za dobivanje informacija sadržanih u nizovima eksperimentalnih podataka ukoliko se ti podaci mogu posložiti u matricu. Pomoću ove metode kombinacijom izvornih varijabli formiraju se nove varijable koje se zovu glavne komponente ili latentne varijable. Njihova najvažnija karakteristika je da su međusobno ortogonalne. Analiza glavnih komponenata ubraja se u metode koje se temelje na dekompoziciji matrice podataka u faktore, latentne varijable ili glavne komponente (nazivi se mijenjaju ovisno o metodi, npr. to su faktori u Faktorskoj analizi). Drugim riječima analiza glavnih komponenti za cilj ima otkrivanje obrasca (eng. *pattern recognition*) matematičkim modelima. Ovom se metodom podaci grupiraju izradom dvodimenzionalnog matematičkog modela, odnosno mape u dvije ili tri dimenzije. Pri formiranju mape pretpostavlja se da udaljenost između predmeta pruža valjanu aproksimaciju udaljenosti predmeta u  $n$ -dimenzijskom prostoru, u kojem svi podaci egzistiraju. Temeljna pretpostavka, potrebna da bi empirijski model funkcionirao, je ta da su objekti na kojima su varijable izmjerene, međusobno bitno „slični“ ili u najmanju ruku, „ograničeno različiti“. Zbog međuovisnosti varijabli statistički rezultat analize glavnih komponenata prikazuje dimenzionalnost modela tj. broj glavnih komponenti i važnost ili opterećenje, tj. utjecaj svake od varijabli. Stoga je ova metoda vrlo pogodna za opis, pojednostavljenje i izvlačenje informacija iz  $n$ -dimenzijskih struktura podataka sačinjenih od eksperimentalnih varijabli čija relevantnost za određeni problem, kao što je prethodno naglašeno, nije poznata *a priori*.

Konačno, statistička metoda PCA omogućuje:

- Procjenu korelacije varijabli i njihove relevantnosti u opisu strukture podataka
- Vizualizaciju objekata (uz to i identifikaciju klase objekata ili vrijednosti koje značajno odstupaju)
- Sintetski opis podataka (identifikacija šuma i suvišnih informacija)
- Smanjenje dimenzionalnosti (sažimanje) podataka



- Istraživanje glavnih svojstava podataka
- Definiciju modela za prikaz podataka u ortogonalnom prostoru

Iz nabrojanih svojstava i mogućnosti moguće je zaključiti da su glavne komponente određene strukture podataka: malobrojne, latentne, ortogonalne i informativne.

Matematički postupak za određivanje glavnih komponenata sastoji se od izračuna svojstvenih vrijednosti (engl. *eigenvalues*) i svojstvenih vektora (engl. *eigenvectors*) matrice kovarijance ili korelacije podataka  $X$ , odnosno, od dijagonalizacije matrice kovarijance  $S$  od  $X$  definirane kao:

$$\text{diag}(S) = \text{diag} \{ [X_c^T X_c] / (n-1) \} \quad [1]$$

gdje je  $X_c$  matrica standardiziranih podataka.

Najznačajniji doprinos u opisu varijacije podataka nosi prva komponenta, PC1, te se obično razmatraju prve tri komponente i njihove grafičke kombinacije, a međusobna korelacija glavnih komponenti i varijabli opisuje se kao opterećenje (eng. *loadings*). Kad je u pitanju arheološka keramika, ali i pri analizi drugih materijala, vrlo je važno to što je kod analize glavnih komponenti moguće dobiti uvid u varijable koje su generirale glavnu komponentu, što u realnom slučaju znači da je moguće utvrditi po kojim se elementima ili kemijskim spojevima uzorci keramike međusobno razlikuju. Analiza glavnih komponenata podrazumijeva da su objekti međusobno korelirani. Što su podaci više međusobno korelirani, to će biti manji broj glavnih komponenti koje će uspješno opisati sustav. S obzirom na to da je ova metoda neosjetljiva na normalnost varijabli, preporuča se autoskaliranje izmjerenih vrijednosti, odnosno standardizacija varijabli i ujednačavanje varijance. Logaritamska transformacija je najčešća metoda skaliranja, međutim u praksi se pokazalo kako rezultati nisu u svim slučajevima dovoljno dobri ukoliko nije provedeno prethodno ugađanje podataka.<sup>44</sup>

U klasifikaciji objekata (uzoraka) često ne postoji jedinstveno rješenje. Problem pronalaska skupina objekata unatoč svojoj konceptualnoj jednostavnosti, nije banalan te ne postoji samo jedno rješenje. Rješenje uvelike ovisi o istraživaču koji se tim problemom bavi te o ciljevima koje si je postavio. Kao i kod PCA, u metodama klasifikacije hijerarhijskom analizom klastera pretpostavlja se da ne postoje prethodna saznanja o sličnosti između objekata i istražuje se postojanje skupina unutar populacije podataka. Hijerarhijska ili rojna analiza temelji se na konceptu analogije, koji je definiran obrnutim pojmom metrike, a njen je cilj

identificirati homogene grupe objekata ili varijabli. Ova statistička metoda se vrlo često koristi u kombinaciji s analizom glavnih komponenti u opisivanju strukture podataka. Među postojećim metrikama, u klasifikaciji arheološke keramike, daleko najčešće se primjenjuje Euklidova udaljenost, a za računanje sličnosti Wardov algoritam. Kao tehnika grupiranja najraširenijom se smatra ona koja se temelji na prosječnim vezama unutar grupa (eng. *average linkage*).

Euklidova udaljenost definirana je kao korijen zbroja kvadrata dvaju uzoraka za svaku varijablu u višedimenzijском prostoru, a računa se na sljedeći način:

$$d_{kl} = [\sum_j (X_{kj} - X_{lj})^2]^{0,5} \quad [2]$$

gdje je:  $j=1,2 \dots\dots\dots p$  (varijable)

Koncepti udaljenosti odnosno sličnosti objekata u rojnoj su analizi osobito važni budući da se na njima zasniva formiranje rojeva. Iz definicije Euklidove udaljenosti slijedi da je sličnost:

$$S_{kl} = 1 - d_{kl} / d_{max} \quad \text{ili} \quad S_{kl} = 1 - (1 + d_{kl}) \quad [3]$$

gdje je:  $0 \leq s \leq 1$

U analizi rojeva obično se koristi matrica udaljenosti. Ako je  $n$  broj objekata, matrica udaljenosti je matrica  $n \times n$  u kojoj su u pojedine retke unesene udaljenosti ostalih objekata u odnosu na prvi razmatrani objekt. Takva je matrica simetrična i svi elementi na njenoj dijagonali jednaki su nuli. Alternativno, moguće je koristiti i matricu sličnosti, koja je kao i prethodna simetrična, no umjesto nule na dijagonali su sve vrijednosti jedan, odnosno svaki je objekt maksimalno sličan sebi samome.

Wardov algoritam osigurava minimiziranje ukupne varijance unutar roja. Kada se formira novi roj računa se srednja vrijednost roja i kvadrat Euklidove udaljenosti do srednje vrijednosti roja za svaki uzorak u tome roju. Zatim se računa ukupna suma kvadrata Euklidovih udaljenosti svih rojeva. Konačno, odabiru se ona dva roja koji najmanje doprinose povećanju zbroja kvadrata te se spajaju.<sup>46</sup> Wardova metoda smatra se vrlo učinkovitom no ima tendenciju formiranja malih rojeva. U praksi različiti algoritmi i tehnike grupiranja obično daju različite rezultate grupiranja, stoga je validacija ove metode poželjna.<sup>44</sup> Iako to nije formalno, analiza istih podataka metodom PCA smatra se validacijom. Rezultat rojne analize obično se prikazuje

kao dendrogram, grafički prikaz koji omogućuje vizualnu i vrlo informativnu analizu hijerarhije sličnosti među objektima. Za razliku od analize glavnih komponenata, hijerarhijska rojna analiza osjetljiva je na odabir varijabli. Odabir svih parametra analiza kao što su algoritam računanja sličnosti i tehnika grupiranja te interpretacija rezultata grupiranja, uvelike ovisi o analitičaru. Zbog toga je poželjno da se prilikom interpretacija arheometrijskih podataka, uključe svi članovi istraživačke skupine kao što su arheolozi i analitički kemičari.

### 2.1.5 Suvremena dostignuća i budući razvoj klasifikacije arheološke keramike

Suvremena dostignuća u analitici materijala primjenjuju se sinkrono i u analitici arheoloških artefakata. U tom se smislu s posebnom pažnjom uvode one analitičke metode koje nisu destruktivne ili koje iziskuju vrlo male količine uzorka, s obzirom na to da je količina dostupnog uzorka često ograničavajuća okolnost u arheometrijskim istraživanjima.<sup>70,86-89</sup> Moderna istraživanja uglavnom za cilj imaju kemijsku karakterizaciju, a zatim i klasifikaciju određene skupine ulomaka keramike, unutar definiranog arheološkog konteksta, kao i razjašnjenje tehnologije proizvodnje. U tom se vidu u suvremenim istraživanjima izoštravaju analitičke mogućnosti modernih tehnika koje postaju sve detaljnije i preciznije u razjašnjavanju pojedinih karakteristika keramike. Istovremeno se analitičke mogućnosti već uhodanih metoda, poput skenirajuće elektronske mikroskopije s energijski disperzivnom spektroskopijom i infracrvene spektroskopije, koriste u analizi određenih detalja keramičkih predmeta, poput tinta i pigmenata u glazuri. Njihov je cilj utvrđivanje tehnike izrade glazure, a također i utvrđivanje porijekla skupine glaziranih keramičkih artefakata.<sup>90</sup> U postupku su i istraživanja u kojima su se spomenute metode, s dodatnom uporabom transmisijske elektronske mikroskopije (TEM), pokazale iznimno korisne u procjeni stupnja degradacije olovne glazure antiknih keramičkih posuda. Poznavanje stupnja degradacije, naročito nakon produženog kontakta s vodom, omogućit će bolju konzervaciju keramičkih artefakata.<sup>91</sup> Ciljano se primjenjuju i novije metode poput laserom inducirane „breakdown“ spektroskopije (LIBS). Metoda je mikro-destruktivna i brza te ju je moguće primijeniti i *in situ*.<sup>70</sup> Ova je metoda zajedno s modernim metodama klasifikacije poput algoritma slučajnog šuma (eng. *random noise*) uspješno primijenjena u klasifikaciji skupine vrlo vrijednih keramičkih predmeta.<sup>70</sup> Uvriježene multivarijatne metode klasifikacije keramike, poput LDA, HAC i PCA, zamjenjuju naprednije tehnike poput umjetnih neuronskih mreža (eng. *artificial neural network*) pomoću kojih je uspješno utvrđeno porijeklo 118 keramičkih ulomaka na temelju analize i usporedbe gline iz šest različitih nalazišta za koje je bilo poznato da su u antičkoj Siciliji služile kao izvorišta sirovine u proizvodnji keramičkih predmeta.<sup>92</sup> Granice istraživačkih mogućnosti u arheometriji nije moguće, a ni logično postavljati, osobito ukoliko se uzmu u obzir sinergijska primjena analitičkih i klasifikacijskih metoda. Moguće je zapravo zaključiti kako budućnost sigurno krije nove, još nepoznate mogućnosti te otvaranje novih potencijala ili subkategorija arheometrije. Ono što je danas još uvijek moguće prepoznati kao konstantu unutar suvremenog tehnološkog razvitka, jest to da

keramičkih arheoloških nalaza ima zaista mnogo, jer je to bio stoljećima ljudski proizvod najšire potrošnje i uporabe. Današnji trendovi ukazuju kako će se istraživanja porijekla i klasifikacije keramike još neko vrijeme morati obavljati na velikom broju uzoraka, bez obzira na odabranu analitičku tehniku. Stoga je pažnja u istraživanjima i dalje usmjerena na metode koje su relativno ekonomične i lakše dostupne. Za sada se istraživanja s najsuvremenijim i sofisticiranijim metodama, kao što su vezani sustavi, rade na ograničenom broju predmeta. Međutim, ukoliko postoji želja da se ostvare izvorna očekivanja arheometrije kao znanosti, valja nastaviti usavršavanje i razvoj postojećih analitičkih metoda kojima je moguće opisati brojne nalaze koji još čekaju da otkriju informacije koje se u njima kriju.

## **2.2. Arheometrijska istraživanja crikveničke keramike**

### *2.2.1 Pregled dosadašnjih istraživanja*

Neposredno nakon pronalaska radioničkog kompleksa i prikupljanja relevantnih nalaza, započeli su i analitički pristupi za reprezentativne ulomke keramike i glina preuzetih sa nekoliko lokaliteta u blizini radionice. Sva istraživanja kao i iskop nalazišta koordinirao je stručni tim s Instituta za Arheologiju u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Goranke Lipovac Vrkljan. Arheometrijska ispitivanja na odabranim uzorcima crikveničke keramike iz lokaliteta radionice i iz drugih arheoloških nalaza sjevernog dijela istočnojadranske obale, njenog neposrednog zaleđa i pripadajućih otoka koji pripadaju području distribucije crikveničkih proizvoda, pokrenuta su 2006. godine petrografsko-mineraloškim analizama na RGN-u Sveučilišta u Zagrebu s prof. dr. sc. Lugovićem. Slijedila je analiza kemijskog sastava metodom ICP-MS pri ACME Laboratories u Vancouveru, Kanada te analiza mineralnih faza keramike rendgenskom difrakcijom praha pri Geološkom Institutu u Zagrebu,<sup>15</sup> a odvijala su se sve do 2018. godine. Tijekom 2018. i 2019. godine provedene su i sve analize kemijskog sastava metodama FT-IR i SEM-EDS te kemometrijske analize u Centru za Istraživanje materijala Istarske županije METRIS.

## 2.2.2 Sastav crikveničke keramike

Analiza difrakcijom X-zraka provedena je u nekoliko navrata na odabranim uzorcima keramike i gline. Jedan dio tih ispitivanja je objavljen,<sup>15</sup> dok je ostatak ostao neobjavljen te je djelomice prikazan u Tablici 2. Sve su XRD analize crikveničke keramike provedene na Philipsovom vertikalnom rendgenskom goniometru (type X'Pert). Pri snimanju je korišteno zračenje Cu katode, a uvjeti snimanja bili su: 45 kV, 40 mA, PW 3018/00 PIXcel detektor, divergencija primarnog snopa 1/4°, kontinuirano snimanje (0,02 °2θ/s), područje snimanja 4-64 °2θ. Interpretacija redgenograma rađena je pomoću kompjutorskog programa High Score Plus (2016) i baze PDF-4/Minerals 4.5 (2019).<sup>15</sup> Opisano ispitivanje pokazalo je kako se crikvenička keramika uglavnom sastoji od kvarca, hematita i klinopiroksena te kako većina uzorka sadrži plagioklase, ilit / muskovit , K-feldspate dok se u pojedinim uzorcima javljaju i kalcit, ilmenit, rutil i mulit (Tablica 2).

**Tablica 2.** Mineralni sastav odabrani uzoraka crikveničke keramike (XRD)<sup>1</sup>

Uzorak	Qtz	Ill/Ms	Cal	KFs	Pl	Hem	Cpx	Ilm	Rt	M
M-LAMT1	*				*	*	*			
M-LAMT2	*	*			*	*	*		*	
M-LTGPC	*	*	*			*	*		*	
S-DTGSU	*	*		*	*	*	*			
S-DAMSU	*	*		*	*	*	*			*
S-DIMBSU	*			*	*	*	*			
S-DTGLOP	*				*	*	*	*		
S-DTGLO1	*	*		*	*	*	*			
S-DIMBLO	*	*		*	*	*	*			
S-DTGLO2	*	*		*	*	*	*			

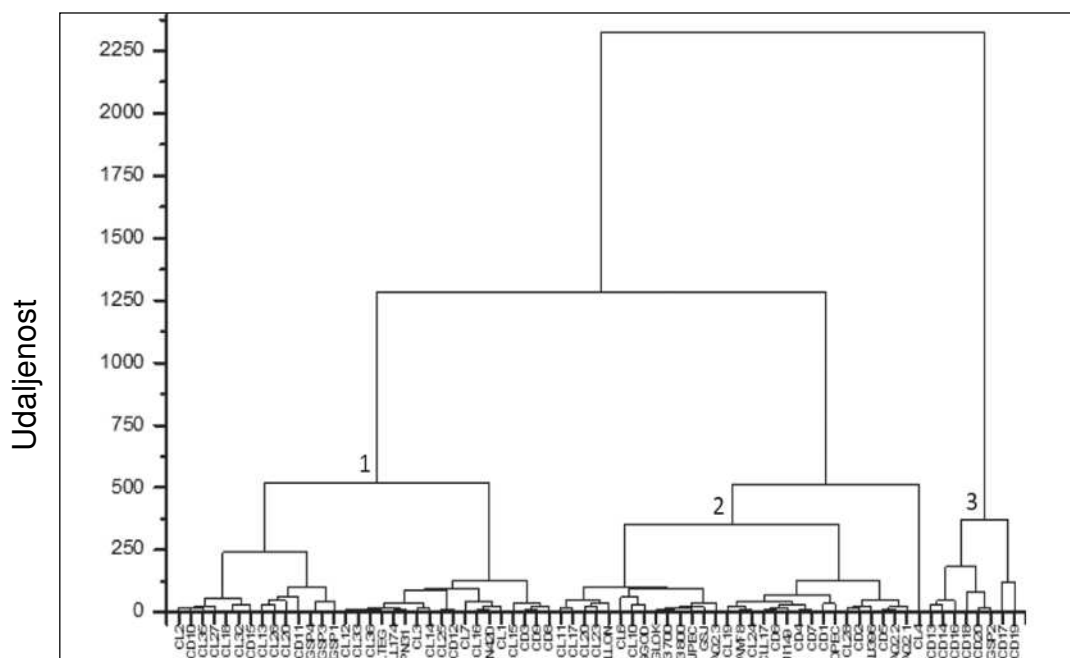
\*- prisutan Qtz- Kvarc, Ill/Ms – Illit/Muskovit, Cal – Kalcit, KFs – K-feldspati, Pl – Plagioklas, Hem – Hematit, Cpx – klinopiroksen, Ilm – Ilmenit, Rt – Rutil, Mul – Mulit.

Dobiveni rezultati odgovaraju tipičnom sastavu pečene arheološke keramike. XRD analiza u arheometrijskom istraživanju crikveničke keramike provedena je radi utvrđivanja

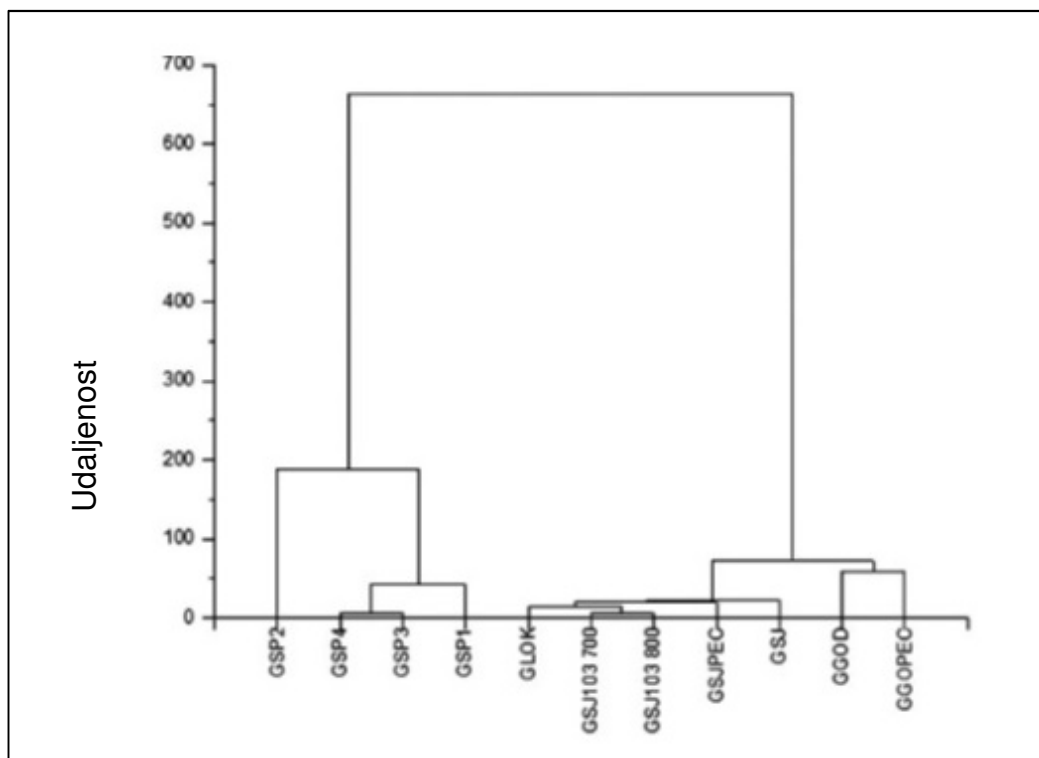
<sup>1</sup> Preuzeto iz *Mineralogical analyses of Roman pottery and potential clays sources*, Anita Grizelj, Hrvatski Geološki Institut, 2018., analizu je proveo prof. B Lugović.

mineraloškog sastava keramike, a s obzirom na to da se radi o kvalitativnoj ili semi-kvantitativnoj metodi, dobiveni rezultati nisu ključni za klasifikaciju crikveničke keramike i glina.<sup>15</sup> Njihova je korist prvenstveno okvirna definicija prisutnih mineraloških faza, stoga je tom metodom analiziran samo dio dostupnih uzoraka.

Analiza glavnih i elemenata u tragovima metodom ICP-MS dala je potpuniji uvid u sastav keramike. Dio rezultata analiziran je hijerarhijskom analizom klastera u koju je uključeno 60 uzoraka crikveničke keramike (40 ulomaka iskopanih s lokaliteta keramičarske radionice u Crikvenici i 20 uzoraka iz drugih nalazišta s prostora sjevernog dijela istočnojadranske obale) te 11 uzoraka gline s raznih lokaliteta na području u blizini radionice.<sup>16</sup> Hijerarhijska analiza klastera omogućila je tako uvid u strukturu podataka. Međutim, podjela, koju bi se moglo jednoznačno interpretirati i povezati s arheološkim saznanjima, nije dobivena (slika 3). U toj su analizi vidljive dvije odnosno tri skupine uzoraka. Među njima je skupina 3 (CD13, CD14, CD16, CD17, CD18, CD19, CD20 i GSP2), tj. ona koja sadrži uglavnom uzorke iz distribucije te jedan uzorak gline i po tome je najhomogenija u sastavu u odnosu na ostale skupine. Hijerarhijska analiza klastera prikupljenih glina pokazala je da su gline iz lokaliteta Slani Potok<sup>85</sup> (GSP1, GSP2, GSP3, GSP4) međusobno vrlo slične te da se razlikuju od glina iz drugih lokaliteta u blizini crikveničke radionice (slika 4).<sup>16</sup>



Slika 3. Hijerarhijska analiza klastera odabranih uzoraka gline i keramike na temelju ICP-MS rezultata <sup>16</sup>



Slika 4. Hijerarhijska analiza klastera odabranih uzoraka gline na temelju ICP-MS rezultata <sup>16</sup>

### 2.2.3 Problematika klasifikacije i istraživački potencijal crikveničke keramike

Provedenim analizama i obradom podataka nije dobivena klasifikacija crikveničke keramike koju je moguće objasniti jednoznačnim i jasnim arheološkim obrazloženjima.<sup>16</sup> Prikupljeni i analizirani uzorci keramike dijele se na *lokalnu keramiku* (onu pronađenu na lokalitetu radionice u Crikvenici) te onu iz *distribucije* (pronađenu na raznim lokalitetima duž sjevernog dijela istočnojadranske obale, zaleđa i pripadajućih otoka). Budući da je njihovo ishodište zapravo isto, razlike u njihovom sastavu ne bi trebale biti izražene. Crikvenička radionica i njena keramika predstavljaju jedinstven primjer keramičkog proizvodnog središta priobalja Republike Hrvatske. Crikvenička radionica pripada maloj skupini antičkih radionica na Sredozemlju koju odlikuje arheološka očuvanost, definiranost proizvodnje, tipologija keramičkih proizvoda i potvrđena distribucija radioničkih proizvoda. Za keramiku crikveničke radionice moguće je uspostaviti ono što se u literaturi naziva *referentna grupa*<sup>25,47</sup>, odnosno skupina keramičkih predmeta ili ulomaka posuda s poznatim ishodištem. Za takvu referentnu grupu mora biti potvrđena prisutnost peći, izvora sirovine i ostalih proizvodnih elemenata kao



što su alati, prostori za sušenje proizvoda i slično. Spomenuta tri elementa, zapravo predstavljaju kriterije za uspostavljanje takve grupe unutar nekog lokaliteta, povijesnog perioda ili vrste keramike. Kako su tako očuvani i potpuni nalazi poput crikveničke radionice rijetkost, tako i referentnih skupina keramike diljem svijeta ima vrlo malo. Iz perspektive znanosti, crikvenička radionica i njeni proizvodi vrlo su vrijedan arheološki materijal kojeg je potrebno istraživati i dati mu vidljivost kakvu zaslužuje. Drugim riječima, uloga je znanstvene zajednice upoznati i uputiti na materijale i mogućnosti koje se odnose na klasifikaciju keramike, analizu sirovina, tehnologiju izrade i prijedlog daljnjih arheometrijskih istraživanja.

Međutim kako bi se spomenuta keramika u potpunosti kemijski definirala u svrhu interne klasifikacije, ali i s ciljem prepoznavanja i klasificiranja keramike koja još mora biti otkrivena, a za koju se sumnja da je proizvedena u Crikvenici, potrebno je vrlo detaljno analizirati njen sastav i zatim utvrditi metodu i mogućnosti klasifikacije. U literaturi postoje malobrojni osvrti koji tretiraju ovu tematiku upravo s ovog stajališta. Uglavnom, multi-analitička istraživanja u sprezi s kemometrijskom obradom podataka imaju za cilj uspješno odvojiti određene skupine keramike (npr. lokalne od uvoznih) za neki određeni lokalitet i pritom često bez dublje arheološke analize o parametrima po kojima se keramički uzorci tako uspješno razlikuju<sup>38,47,49</sup>. Vrlo često nedostaje i osvrt na fizikalno-kemijske promjene do kojih dolazi u keramici nakon njene uporabe, odnosno u interakciji s tlom ili vodom odnosno okolišem u kojem odleži stoljeća prije pronalaska i analize. Stoga nalazi lokalne i distribuirane crikveničke keramike predstavljaju izvrsno postavljen eksperiment, u kojem su ulomci keramike iz iste proizvodnje nakon njihove uporabe stoljećima „skladišteni“ na različitim mjestima. Pri tome su keramički predmeti sve do današnjeg dana bili u doticaju s različitim okolišem. U takvom su eksperimentu istraživačke mogućnosti vrlo velike i mogu obuhvatiti sve aspekte keramičke proizvodnje u doba antike, od sirovina do gotovih proizvoda te njihove uporabe i utjecaja okoliša na njih. Također, s obzirom na tretman koji pojedini predmeti imaju nakon pronalaska, npr. desalinizaciju, moguće je promatrati i promjene kojima je keramika izložena nakon samog pronalaska odnosno iskapanja. S navedenim u vidu potrebno je dakle sastav keramike proizvedene u crikveničkoj radionici vrlo detaljno istražiti i dobivene podatke brižljivo analizirati, kako bi se iznjedrili upravo oni pokazatelji i parametri koji će poslužiti ubuduće za klasifikaciju crikveničke, ali i keramiku iz drugih radionica.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Postupak uzorkovanja i opis uzoraka

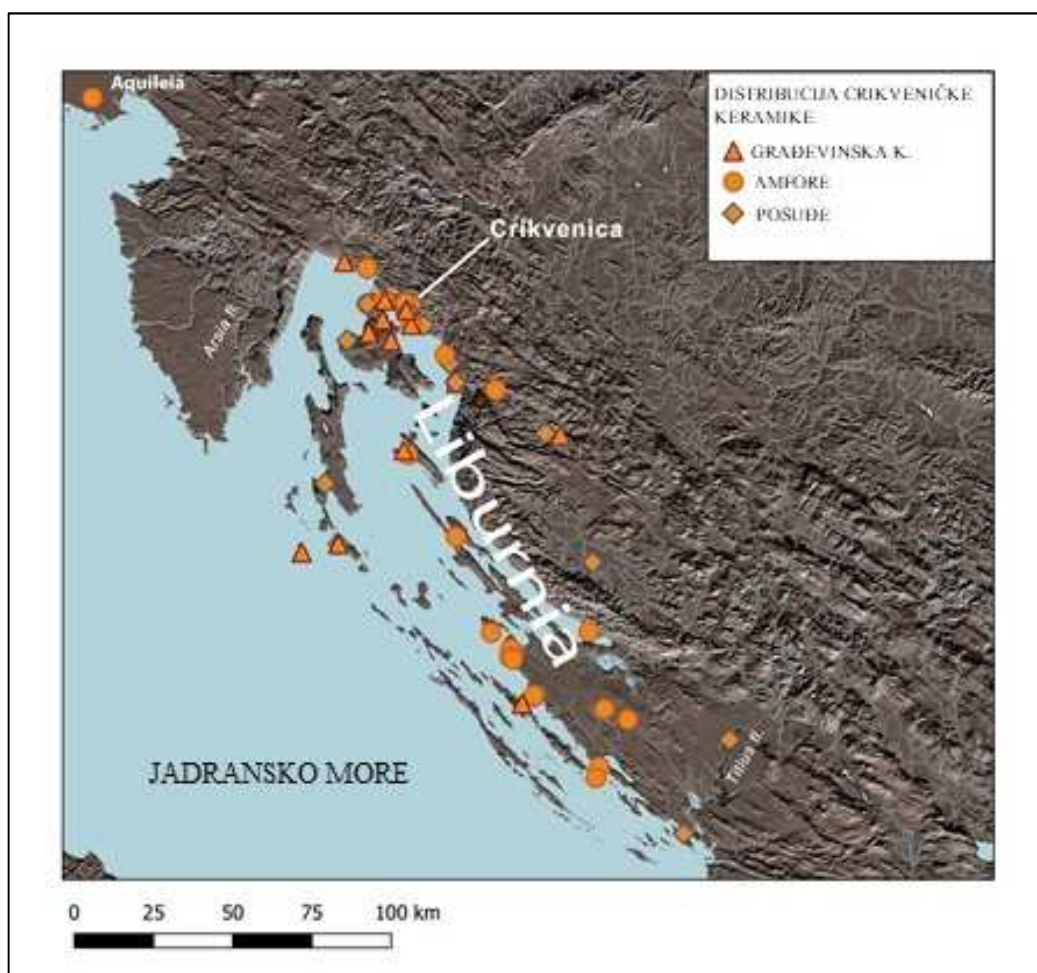
#### 3.1.1. Odabir arheoloških uzoraka

U crikveničkoj radionici izrađivalo se nekoliko vrsta keramičkih proizvoda kao što su *amfore*, transportne posude s dvjema ručkama koje su bile korištene kao spremnici za prijevoz i čuvanje raznih proizvoda, zatim kućansko keramičko posuđe u kojemu je prepoznato 98 tipova različitih posuda za svakodnevnu uporabu, građevinska keramika u koju spadaju opeke, pokrovne ploče, krovne kanalice, male podne pločice, šuplje opeke za provođenje toplinske energije, kružne opeke za izradu stupova hipokausta te razni oblici opeka. U jednoj od manjih peći unutar crikveničkog kompleksa pronađena je veća količina utega za koje se pretpostavlja da su služili kao opterećenja za zatezanje niti tkalačkog stana.<sup>51</sup> U crikveničkoj proizvodnji dosad su prema obliku i dimenzijama, arheolozi definirali i opisali jedanaest novih tipova amfora (Amfora tip Crikvenica 1-11). Za arheometrijska istraživanja crikveničkih keramičkih proizvoda arheolozi su odabrali najvažnije reprezentativne proizvode u koje su ubrojene amfore, keramičko posuđe i građevinska keramika u vidu odabranih ulomaka iz raznih distributivnih arheoloških nalazišta osim onog crikveničkog. Amfore predstavljaju ključan aspekt antičke gospodarske arheologije bez kojih je gotovo nemoguće razumjeti trgovinu i distribuciju robe tog doba. Zbog pronalaska brojnih ulomaka amfora u nalazištima distribucije crikveničkih proizvoda, upravo su amfore najzastupljeniji tip proizvoda obuhvaćen arheometrijskim ispitivanjima. Slijede građevinska keramika i posuđe.

#### 3.1.2. Odabir uzoraka iz distribucije

S obzirom na to da je arheološko istraživanje crikveničke proizvodnje obuhvatilo i druga nalazišta diljem istočnojadranske obale, na kopnu i moru (slika 5), mnogi su predmeti skladišteni ili izloženi u lokalnim muzejima. Za potrebe analize tako je dogovoreno s Arheološkim Muzejom u Zadru uzorkovanje i slanje uzoraka s pet predmeta njihovog fundusa,

odnosno četiri uzorka amfora i jedne tegule. Ulomak amfore pronađene u Nadinu poslan je u Pulu od strane kolege dr.sc. Igora Borzića sa Sveučilišta u Zadru.



Slika 5. Geografski prikaz distribucije i nalazišta crikveničke keramike.

### 3.1.3. Postupak uzorkovanja za analizu i opis uzoraka

Uzorci iz odabranih predmeta preuzeti su skalpelom s dubine od pola centimetra ispod izložene površine pojedine posude ili ulomka (slika 6). Na taj se način željelo izbjeći unošenje kontaminacija u analitički uzorak, a koje bi eventualno mogle biti prisutne na površini keramičkog predmeta. Keramički ulomci iz morskih iskopa uzorkovani su s posebnom pažnjom s obzirom na to da se na njihovoj površini mogu naći ostatci morskih organizama, a ujedno kako bi se izbjegla bilo kakva kontaminacija koja potječe od naknadno nataloženih tvari. S obzirom na to da su pojedini ulomci zbog potrebe prethodnih istraživanja rezani, uzorkovanje iz nekontaminiranih dijelova bilo je djelomice olakšano (slika 6).



Slika 6. Uzorkovanje ulomka imbrexa, uzorak S-DIMBLO.

Količina prezetih uzoraka na svim ulomcima bila je minimalna, odnosno oko 20-100 mg (Slika 7). Takvom se količinom osigurava provedba FT-IR i SEM/EDS analize.



Slika 7. Količina uzorka preuzeta skalpelom.

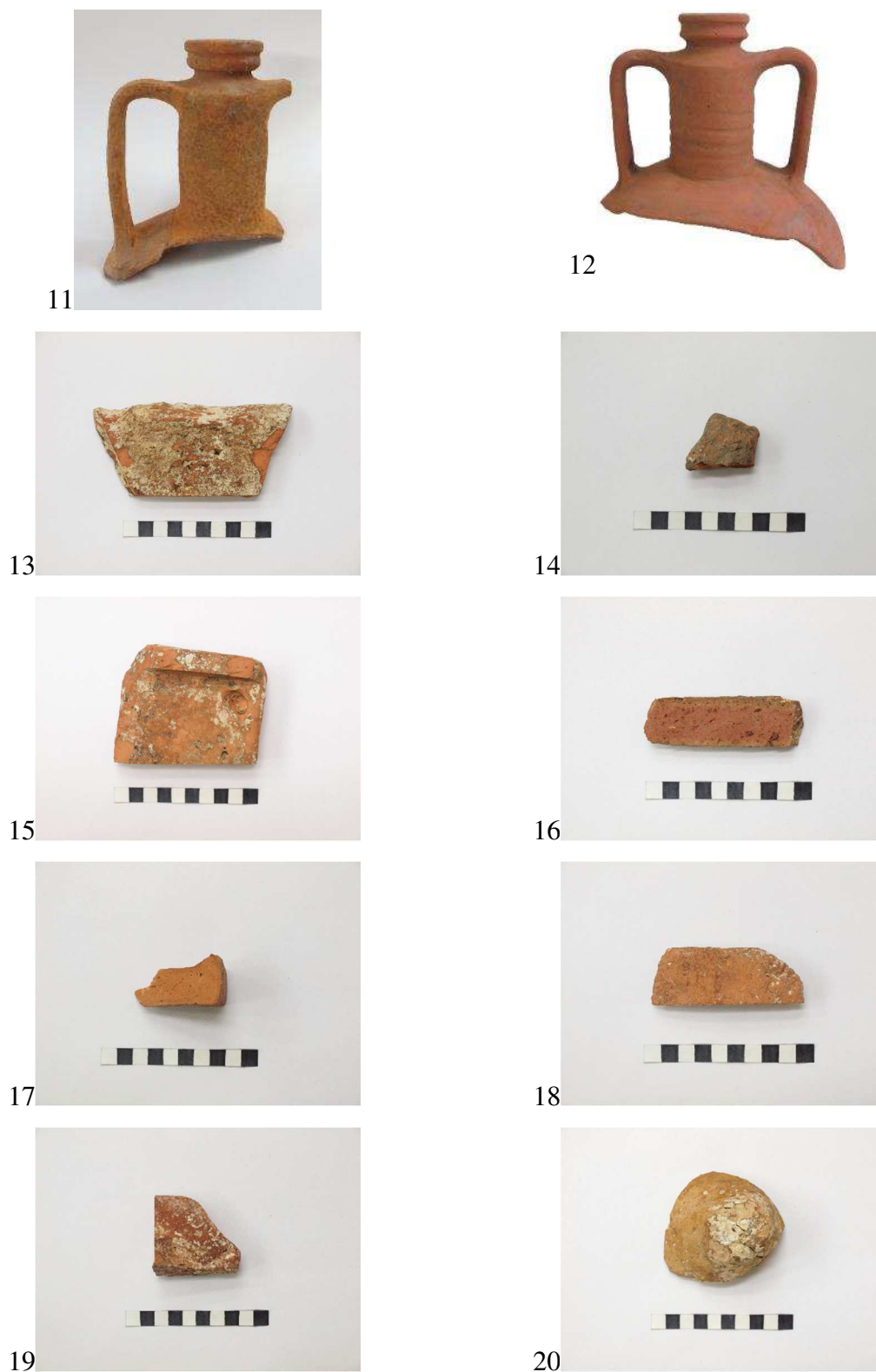
Jedan dio uzorka analiziran je u praškastom stanju. Opis uzorka, ulomaka odakle su izuzeti kao i tretmani kojima su podvrgnuti nakon pronalaska prikazani su u Tablici 3.

**Tablica 3.** Popis ulomaka crikveničke keramike iz kopnenog (M-) ili morskog iskopa (S-), iz lokalnog iskopa radionice (L) ili distribucije (D).

Uzorak broj	Naziv uzorka	Lokacija nalazišta	Opis predmeta	Desalinizacija	Okolišni uvjeti nalazišta	Stanje uzorka
1	M-LAMT1	Crikvenica	Amfora tip 1	Ne	Kopno	ulomak
2	M-LAMT2	Crikvenica	Amfora tip 2	Ne	Kopno	ulomak
3	M-LTGPČ	Crikvenica	Tegula	Ne	Kopno	ulomak
4	M-LAMG1	Crikvenica	Amfora	Ne	Kopno	prah
5	M-LOG3	Crikvenica	Lonac	Ne	Kopno	prah
6	M-DAMNT1	Nadin	Amfora tip 1	Ne	Kopno	ulomak
7	M-DAMASS	Asseria	Amfora tip 1	Ne	Kopno	ulomak
8	M-DTGPR	Preko	Tegula	Ne	Kopno	ulomak
9	S-DZT1	Zaton	Amfora tip 1	Da	More	ulomak
10	S-DZT2	Zaton	Amfora tip 1	Da	More	ulomak
11	S-DZT3	Zaton	Amfora tip 1	Da	More	ulomak
12	S-DKOLA	Zadar	Amfora tip 1	Da	More	ulomak
13	S-DTGLOP	Lošinj Čikat	Tegula s pečatom	Ne	More	ulomak
14	S-DTGSU	Susak; Rt Margarina	Tegula	Ne	More	ulomak
15	S-DIMBSU	Susak; Rt Margarina	Imbrex	Ne	More	ulomak
16	S-DTGLO1	Lošinj Čikat; Rt Pločice	Tegula	Ne	More	ulomak
17	S-DIMBLO	Lošinj Čikat; Rt Pločice	Imbrex	Ne	More	ulomak
18	S-DTGLO2	Lošinj Čikat; Rt Pločice	Tegula	Ne	More	ulomak
19	S-DAMSU	Susak; Rt Margarina	Amfora	Ne	More	ulomak
20	S-DAMSIB	Šibenik	Amfora tip 1	Ne	More	ulomak

Uzorci S-DZT1, S-DZT2, S-DZT3, S-DKOLA i M-DTGPR ustupljeni su od strane Arheološkog Muzeja Zadar gdje su i uzorkovani od strane osoblja Muzeja uz jasne instrukcije o poziciji uzorkovanja i količini uzorka koje je potrebno preuzeti s pojedinog predmeta. Na taj je način osiguran isti postupak uzorkovanja kod svih dostupnih ulomaka keramike osim za uzorke M-LAMG1 i M-LOG3, koji su na analizu pristigli već usitnjeni u praškasto stanje. Svi su ostali ulomci keramike bili dostupni (slika 8) te su uzorkovani u METRIS-u na opisan način.





Slika 8. Fotografije uzorkovanih ulomaka keramike. Autori fotografija Dušanka Romanović, Arheološki Muzej Zadar (ulomci 8-12), Tea Zubin Ferri (ulomci 1-7, 13-20).

## 3.2. Postupci pripreme i analize laboratorijskih uzoraka

### 3.2.1. Priprema uzorka za analizu metodom ICP-MS

Za određivanje glavnih i elemenata u tragovima metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu, uzorci su od strane arheologa Instituta za arheologiju (u sklopu projekta RED IP-13-2013-3973, HRZZ) u nekoliko navrata slani na ispitivanje u Kanadu, u ACME Laboratories u Vancouveru. Alikvoti uzoraka tretirani su taljenjem pomoću smjese litijevog metaborata i tetraborata te potom digestijom u razrijeđenoj dušičnoj kiselini. Kvaliteta analize praćena je usporedbom sa standardnim materijalima dostupnim u laboratoriju Bureau Veritas Commodities Canada. Kemijski elementi analizirani ovom metodom bili su sljedeći: Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn, Ni, Co, Cs, Hf, Nb, Rb, Sr, Ta, Th, U, V, Zr, Ba, Cu, Zn, Pb i elementi skupine lantanoida Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, La i Y. Kod nekih su uzoraka analizirani dodatno i As, Bi, Ag, Au, Sb, Cr, Ba, Co, Mo. Kako analizirani sadržaji posljednje navedenih elemenata nisu bile uočljivi u svim uzorcima zbog lošije osjetljivosti određivanja, mjereni podaci koncentracija tih elemenata izostavljeni su iz statističke obrade. Za sve uzorake izrađen je test gubitka žarenjem i analiza ukupnog ugljika i sumpora. Izmjerene koncentracije glavnih elemenata predstavljene su kroz maseni udio oksida elemenata ( $w / \%$ ), dok su koncentracije elemenata u tragovima izražene u  $\mu\text{g} / \text{g}$  uzorka (tablice 4, 5a i 5b).



**Tablica 4.** Sadržaj glavnih elemenata (*w / %*).

Uzorci	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
M-LAMNT1	57.8	19.57	8.47	2.38	2.83	0.83	2.55	0.97	0.19	0.18
M-LAMT2	55.27	18.6	8.02	2.46	5.28	0.77	2.48	0.9	0.22	0.16
M-LTGPC	53.03	18.3	8.11	2.7	6.06	0.72	2.71	0.87	0.23	0.14
M.LAMG1	54.15	18.63	7.83	1.61	3.88	0.72	2.34	0.92	0.18	0.18
M-LOG3	58.55	17.7	7.9	0.83	1.19	0.47	1.67	0.88	0.28	0.14
M-DAMNT1	59.76	19.38	8.71	2	3.04	0.8	2.58	0.99	0.21	0.19
M-DAMASS	55.03	19.76	12.22	2.17	4.58	0.85	2.6	0.92	0.24	0.24
M-DTGPR	57.13	16.74	7.69	3.1	7.5	1.05	2.88	0.85	0.17	0.16
S-DZT1	56.14	16.57	10.88	1.8	3.47	1.27	2.61	0.92	0.13	0.14
S-DZT2	56.21	17.48	9.89	2.35	3.77	1.35	2.63	0.9	0.12	0.19
S-DZT3	55.24	17.67	9.55	2.17	3.16	1.39	2.55	0.91	0.12	0.18
S-DKOLA	58.32	17.98	11.49	2.18	3.06	0.93	2.63	0.97	0.13	0.19
S-DTGSU	42.89	15.3	6.27	8.4	11.32	1.31	1.92	0.69	0.15	0.13
S-DIMBSU	39.81	14.59	6.39	9.97	11.38	1.2	1.9	0.68	0.19	0.11
S-DTGLOP	55.98	17.22	7.98	3.64	7.35	1.26	2.73	0.88	0.15	0.16
S-DTGLO1	41.06	13.38	5.54	6.59	13.41	1.29	2.22	0.62	0.15	0.08
S-DIMBLO	36.79	13.73	5.64	8.41	14.78	1.21	1.85	0.62	0.16	0.1
S-DTGLO2	43.35	14.49	5.95	5.69	13.55	1.13	2.49	0.66	0.15	0.11
S-DAMSU	38.81	13.26	5.39	7.45	16.43	1.54	1.61	0.62	0.18	0.1
S-DAMSIB	47.12	15.47	6.7	4.58	9.86	0.99	2.42	0.74	0.12	0.18

**Tablica 5a.** Sadržaj elemenata u tragovima ( $\mu\text{g} / \text{g}$ )

Uzorci	Ni	Sc	Co	Cs	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	Zr	Y	La	Ba
M-LAMNT1	49.9	20	27.7	7.7	6.1	17.7	123	135.5	1.3	14.3	2.9	154	211	37.5	39.1	340
M-LAMT2	56.8	19	27.1	6.5	5.6	16.5	112.6	176.2	1.2	14.2	2.7	118	193	33.4	36	312
M-LTGPC	103.5	19	25.5	7	4.6	15.7	120.1	179.3	1.1	12.6	2.3	108	167.8	31.5	33.8	332
M.LAMG1	168	17	27.1	7	6.1	18	116	137.8	1.5	14.6	2.8	140	200.9	34.1	33.9	393
M-LOG3	168	17	28.8	5.8	6.1	18.9	95.5	115.5	1.3	14.1	2.8	130	216.3	36.8	38.3	455
M-DAMNT1	140	20	25.6	9.1	6.1	17.7	139.3	119.2	1.2	14.7	3.5	165	226.1	37	46.6	390
M-DAMASS	156	20	24.9	10.2	5.1	18.3	138.7	154.8	1.1	15.3	2.8	168	194.7	36.8	45.8	347
M-DTGPR	142	17	24.2	7.6	4.4	13.4	129.3	205.8	0.8	11.2	2.3	104	159.3	26.7	34.6	278
S-DZT1	139	17	25.4	7.3	5.4	16.9	119	124.4	1	12.1	7.2	148	200.5	30.2	37.4	305
S-DZT2	152	18	24.4	7.8	5.2	16.3	128.4	150.2	1.2	13.4	6.3	160	193.5	27.4	39.5	325
S-DZT3	143	18	24.6	8	5.3	16.4	121.8	141.4	1.1	13	6.3	150	205.5	33.6	40.6	305
S-DKOLA	143	18	25.3	7.7	5.4	17.3	125.2	122.9	1.2	13.5	7.9	143	209.9	29.7	39.8	323
S-DTGSU	152	15	23.6	3	3.5	14.1	77.1	353.1	1.1	12.1	2.6	82	120.6	27.3	31.9	322
S-DIMBSU	156	14	25.3	1.5	3.6	13.8	62.5	327.5	1.2	10.6	2.7	79	129.2	27.3	29.7	292
S-DTGLOP	159	19	26.2	7.4	4.9	15.6	132.5	214.4	1.1	12.6	2.7	135	177.2	30.5	34.1	304
S-DTGLO1	121	13	18.6	5.1	3.3	13	100.7	318.1	1	9.9	2.6	83	108	24.2	27.7	306
S-DIMBLO	130	13	19.6	3.3	3.4	12.8	74.1	594.7	1	10.6	2.5	79	105.9	24.5	27.5	275
S-DTGLO2	132	14	20.4	6.9	3.1	13.9	124.6	425.6	1.1	11.9	3.4	85	109.4	25.7	29	362
S-DAMSU	71	12	16.6	6.2	4	14	57.5	480.8	1	10.5	2.9	118	140.8	25.9	31.2	281
S-DAMSIB	122	16	24.2	6.1	4.6	13.5	117.3	381.5	1	10.9	2.5	126	151.8	28	31.4	253

**Tablica 5b.** Sadržaj elemenata u tragovima ( $\mu\text{g} / \text{g}$ )

Uzorci	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Cu	Pb	Zn
M-LAMNT1	82.4	9.91	38.4	7.47	1.58	6.35	1.19	5.99	1.22	3.57	0.56	3.5	0.52	25.2	14.5	31
M-LAMT2	75.9	8.9	34.4	6.79	1.4	5.5	1.02	5.42	1.06	3.13	0.51	3.12	0.47	23	14	30
M-LTGPC	73	8.73	31.9	6.54	1.32	5.29	1.02	5.19	1.03	3.14	0.49	3.1	0.44	32.5	17.1	53
M.LAMG1	77.1	8.68	34.9	6.56	1.37	5.94	1.04	5.71	1.13	3.26	0.51	3.21	0.49	31.9	20.9	86
M-LOG3	87.6	9.42	36.6	7.26	1.48	6.26	1.07	5.78	1.22	3.45	0.57	3.37	0.51	30.9	26.6	76
M-DAMNT1	91.8	10.2	38	7.53	1.62	7.16	1.14	6.7	1.32	4	0.59	3.91	0.56	22.6	8.6	27
M-DAMASS	86.1	9.96	37.8	7.41	1.62	6.99	1.09	6.17	1.3	3.77	0.56	3.58	0.54	61.9	15.1	51
M-DTGPR	69	7.41	27.3	5.23	1.17	4.93	0.8	4.57	1.03	2.81	0.43	2.82	0.44	26.4	15.3	44
S-DZT1	74.2	8.29	30	6.05	1.31	5.82	0.93	5.31	1.11	3.31	0.44	3.13	0.45	70.1	23.8	110
S-DZT2	74.6	8.32	31	6.06	1.26	5.67	0.88	5.13	1.09	3.17	0.48	3.11	0.45	45.1	11.7	57
S-DZT3	79.3	8.9	33.5	6.37	1.35	6.13	0.95	5.69	1.18	3.41	0.51	3.21	0.49	35.4	12.6	47
S-DKOLA	77.1	8.52	32	6.03	1.3	5.89	0.91	5.15	1.18	3.4	0.46	3.32	0.53	26.5	10.3	42
S-DTGSU	63.3	7.93	29	5.64	1.18	5.47	0.87	4.79	0.97	2.68	0.41	2.49	0.39	24.8	18.3	45
S-DIMBSU	59.4	7.43	27.1	5.49	1.13	5.27	0.83	4.68	0.95	2.51	0.39	2.46	0.4	35.8	20.4	56
S-DTGLOP	72.1	8.59	31.4	6.25	1.32	6.02	0.98	5.34	1.1	3.13	0.47	3.04	0.45	18.6	8	40
S-DTGLO1	55.5	6.86	26.4	4.84	1.01	4.66	0.76	4.04	0.87	2.39	0.36	2.19	0.34	28.3	15.5	69
S-DIMBLO	55.8	6.86	25.6	4.88	1.04	4.85	0.76	4.26	0.85	2.25	0.37	2.26	0.35	22.1	14.3	46
S-DTGLO2	59.2	7.33	27.4	5.11	1.08	4.97	0.79	4.5	0.89	2.58	0.38	2.39	0.37	24	15.5	53
S-DAMSU	62.2	7.68	30	5.46	1.12	5.24	0.8	4.37	0.92	2.42	0.38	2.32	0.36	36.4	15.8	64
S-DAMSIB	67.1	7.74	27.8	5.43	1.15	5.1	0.81	4.51	0.95	2.59	0.42	2.63	0.43	24.3	11.2	53

Preliminarni pregled rezultata u tablicama ukazuje na eventualne poteškoće u interpretaciji dobivenih podataka. Uzimajući u obzir glavne okside te elemente u tragovima moguće je zaključiti kako naizgled ne postoje pokazatelji kojim bi se postigla nekakva klasifikacija analiziranih uzoraka. Izmjerene vrijednosti silicijevog oksida  $\text{SiO}_2$  variraju između 36 i 60 % dok je udio aluminijskog oksida  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i željezovog oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  između 13 i 19 %, odnosno u dijelu uzoraka između 5 i 12 %. Primijećene razlike u sadržajima glavnih oksida u ispitivanim uzorcima ukazuju na veće razlike u kemijskom sastavu uzorka, bez obzira na to što pripadaju skupini keramike proizvedene u istoj radionici.

### 3.2.2. Analiza metodom SEM-EDS

Analiza keramike pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije i energijski disperzivne spektroskopije provedena je na uređaju Quanta FEG 250 FEI (Thermo Scientific) koji predviđa rad u visokom, niskom i tzv. ESEM<sup>®</sup> modalitetu (slika 9). Rad u niskom vakuumu omogućuje analizu nevodljivih uzoraka. U tom slučaju komora je pod tlakom od oko 100 Pa što osigurava djelomičnu neutralizaciju tzv. *charging* površine ispitivanog uzorka. Molekule zraka prisutne unutar komore preuzimaju elektrone koji se inače nakupljaju na površini

ispitivanog nevodljivog uzorka. Ovim načinom slike nevodljivih uzoraka postižu visoku kvalitetu. Rad u niskom vakuumu ipak zahtjeva duže ugađanje parametara kao što su tlak unutar komore, napon za akceleraciju elektrona i promjer snopa elektrona. Ovdje vještina operatera koji ugađa sve parametre ovisno o tipologiji materijala igra važniju ulogu nego kada se analiza odvija u visokom vakuumu na vodljivom materijalu.



Slika 9. Skenirajući elektronski mikroskop Quanta FEG 250 FEI u Centru za Istraživanje materijala Istarske županije METRIS.

Za potrebe analize keramike korišten je napon ubrzanja elektrona od 20 do 30kV, promjer snopa od 4 do 5 pri tlaku od 90-100 Pa, a slike su dobivene korištenjem detektora za povratno raspršene elektrone (eng. *Backscattered Electron Detector BSED*). Svi su uzorci postavljeni na aluminijska postolja i pričvršćeni ljepljivom ugljikovom trakom te su bez neparivanja i dodatne pripreme analizirani (slika 10). Elementni kemijski sastav uzoraka analiziran je detektorom za energijski disperzivnu spektroskopiju Oxford Instruments X-act koji omogućava elementnu analizu sastava u točki, području ili liniji kao i elementno mapiranje

odabrane površine uzorka. Ovom se analizom mogu detektirati svi kemijski elementi između Be i Pu, a analiza svih elemenata vrši se simultano. Uobičajeno je da se rezultati analize izražavaju u masenim udjelima.



Slika 10. Aluminijsko postolje s pričvršćenim uzorkom keramike za analizu.

Analize metodom SEM i EDS provedene su u niskom vakuumu na način da se najprije postigne zadani tlak u komori mikroskopa, a zatim se dobiva slika uzorka i ugađaju parametri kako bi se optimizirali uvjeti za postizanje što boljeg izoštravanja slike (ugađanje akceleracije elektrona, astigmatora, leća, visine uzorka, brzine skeniranja, promjera snopa, kontrasta i svjetline snimke). Na svakom je uzorku pregledana morfologija površine kako bi se odredila područja za analizu kemijskog sastava. Analiza tehnikom EDS provedena je u određenim točkama, području uzorka i elementnim mapiranjem. Pri mapiranju površine uzorka, mapi pojedinog elementa dodjeljuje se jedna boja kako bi se bolje uočile razlike u sastavu snimanog područja.

### 3.2.3. Analiza metodom FT-IR

Ispitivanja uzoraka infracrvenom spektroskopijom provedena su na instrumentu Bruker Tensor 27 (slika 11). Uzorci su snimani tehnikom pastila kalijevog bromida. Od pojedinog ulomka

keramike uzeta je masa od 2 mg, uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku i homogenizirani pomoću 120 mg kalijevog bromida. Pomoću kalupa za izradu pastila promjera 13 mm i ručne hidraulične preše Specac Atlas 15T izrađene su pastile. Kako bi se uklonio višak vlage nakupljen u uzorcima i kalijevom bromidu nakon izrade, pastile su sušene šest sati na temperaturi od 60 °C a zatim smještene u nosač uzoraka na instrumentu i analizirane.



Slika 11. FT-IR spektrometar Bruker Tensor 27 u Centru za Istraživanje materijala Istarske županije METRIS

Spektri FT-IR su snimani u valnom području od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  uz spektralno razlučivanje od 4  $\text{cm}^{-1}$ . Svakom je snimanju prethodila akvizicija pozadinskog spektra koji se automatski oduzima od spektra uzorka. Na taj način uklanja se apsorpcija rezidualnih vrpci  $\text{H}_2\text{O}$  ili  $\text{CO}_2$ . Pojedini spektar dobiven je prosjekom od 64 snimanja, a trajanje pojedinog snimanja je oko 90 s. Nakon snimanja svi su spektri pohranjeni u zadanom formatu uz mogućnost naknadne promjene. S obzirom da efekti raspršenja na mutnim pastilama mogu utjecati na spektralnu pozadinu, na svim je spektrima rađena korekcija osnovne linije.

#### 3.2.4. Obrada rezultata

Pri izradi ovog rada korišteno je stolno računalo s operativnim sustavom Windows 10, a za izradu teksta, tablica i slika korišten je programski paket Microsoft Office 2018.

### 3.3. Kemometrijske metode obrade podataka

#### 3.3.1. Analiza glavnih komponenata i hijerahijska analiza klastera

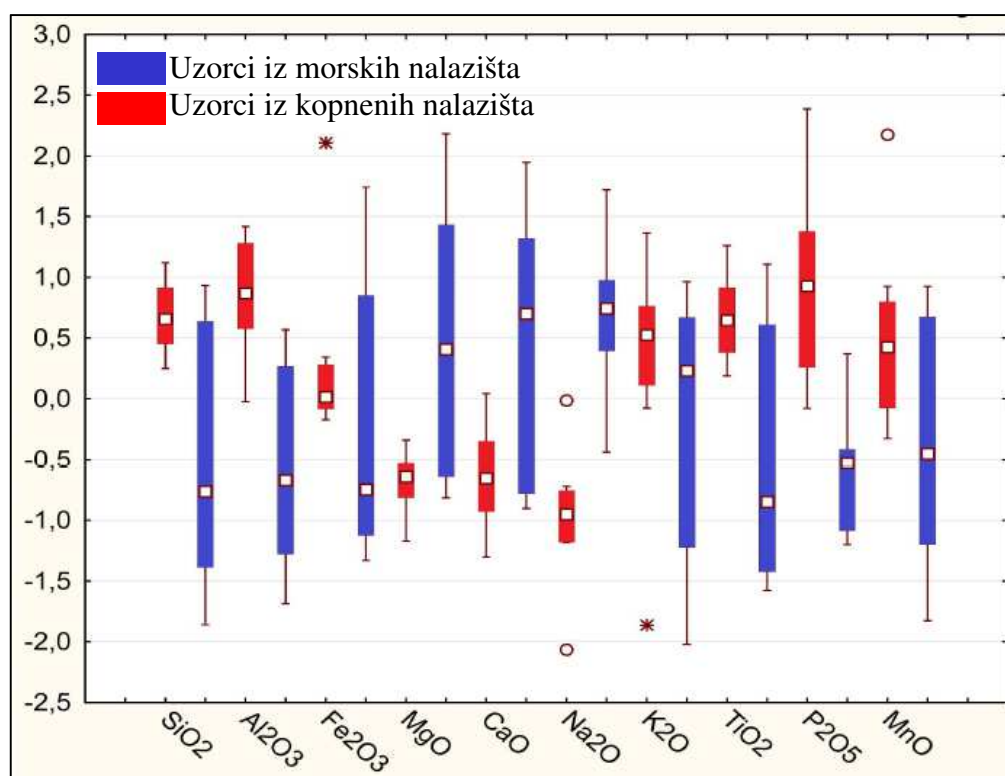
Analiza glavnih komponenata (PCA) kao i hijerahijska analiza klastera (HC) provedene su najprije na setu podataka o koncentracijama odabranih elemenata dobivenih metodom ICP-MS, a zatim i na eksportiranim podacima iz FT-IR spektara. U prvom slučaju su vrijednosti koncentracija pojedinih elemenata podvrgnute autoskaliranju te je dobivena korelacijska matrica od 20 objekata i 42 varijable. Dobiveni spektri FT-IR pohranjeni su u ASCII formatu te su transponirani u tablice. Nakon pregleda dobivenih spektara, za potrebe analize glavnih komponenata odabrane su registrirane vrijednosti valnih brojeva u spektralnom području od 1400 do 400  $\text{cm}^{-1}$  za pojedini spektar. Te su vrijednosti isto tako podvrgnute autoskaliranju i analiza je naposljetku provedena na matrici sačinjenoj od 20 promatranih objekata i 569 varijabli. Analize su provedene pomoću programskog paketa *Statistica* verzija 9.1.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sastav crikveničke keramike

#### 4.1.1. Interpretacija ICP-MS rezultata

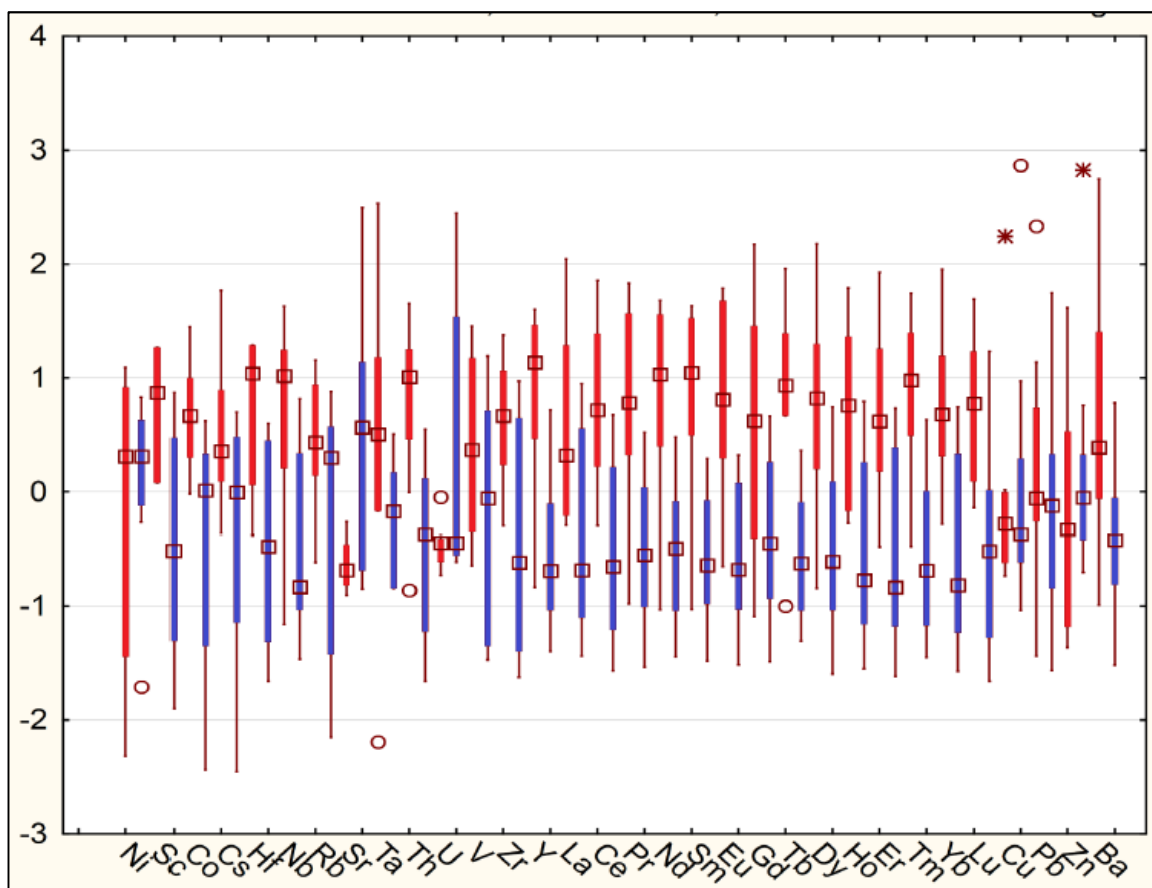
U svrhu jasnijeg uvida u varijacije seta podataka dobivenih metodom ICP-MS, izrađen je Tukey test, a rezultat je prikazan putem dijagrama pravokutnika ili tzv. *box-whisker plot* (slike 12a i 12b.). Najprije je set podataka podijeljen u dvije kategorije: uzorci pronađeni u tlu i uzorci pronađeni u moru te je svakoj kategoriji dodijeljena boja radi lakšeg iščitavanja dijagrama.



Slika 12a. Dijagram pravokutnika koncentracije glavnih elemenata za skupine uzoraka keramike iz morskih i kopnenih nalazišta.

Dijagram pravokutnika vrlo je koristan za prikaz stupnja raspršenosti i asimetričnosti podataka odnosno izmjerenih koncentracija kemijskih elemenata. Dijagram se sastoji od pravokutnika

koji prikazuju podatke od donjeg do gornjeg kvartila, a kvadratić unutar pravokutnika označava median. Donje i gornje horizontalne linije nazivaju se *whiskers* i predstavljaju najmanji i najveći podatak koji se nalazi unutar 1.5 puta interkvartilnog raspona. Točke, odnosno vrijednosti izvan te granice (tzv. *outliers*) označene su kružićima, a zvjezdicama su prikazane ekstremne vrijednosti.



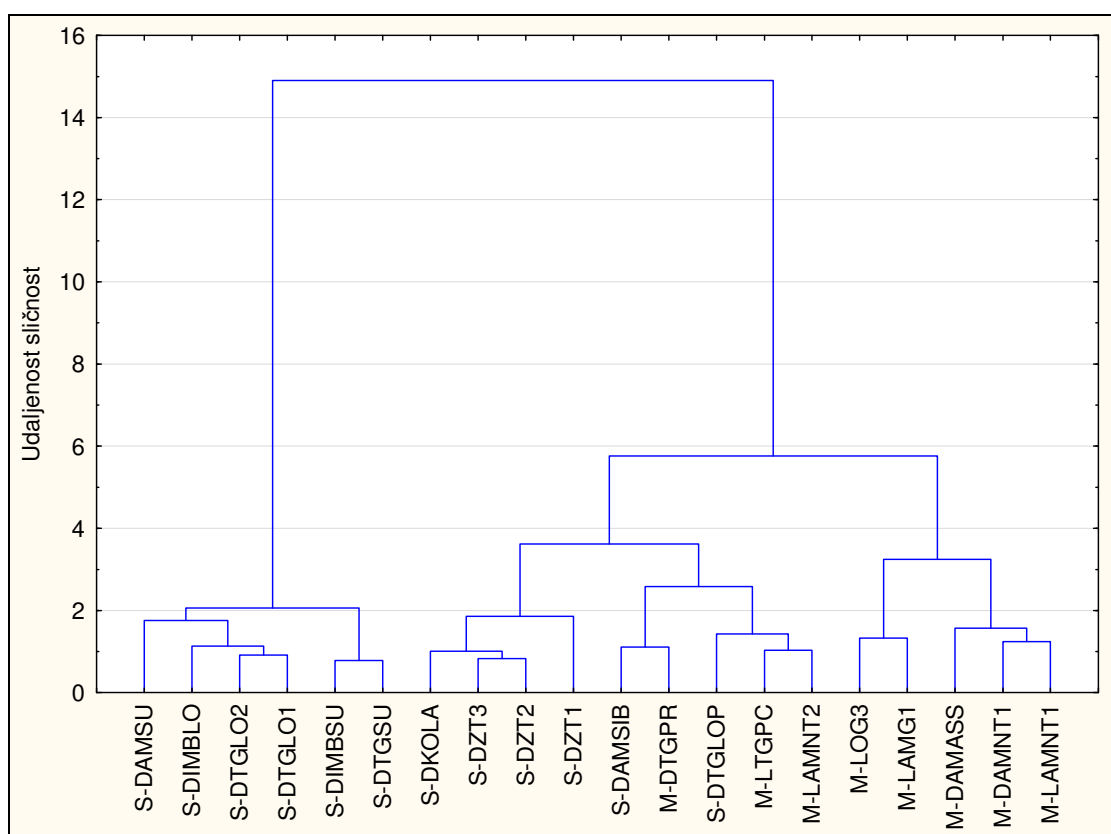
Slika 12b. Dijagram pravokutnika koncentracije elemenata u tragovima za skupine uzoraka keramike iz morskih i kopnenih nalazišta

Iz dijagrama pravokutnika jasno je uočljiva razlika u koncentraciji glavnih elemenata i elemenata u tragovima u uzorcima iz mora u odnosu na uzorke pronađene na kopnu. Vidljivo je kako su u uzorcima iz tla uglavnom izmjerene veće koncentracije za gotovo sve elemente osim Mg, Ca i Na. Za ove je elemente zabilježena znatno veća koncentracija kod uzoraka iz morskih nalazišta, dok je kod uzoraka iz tla evidentirana veća koncentracija Mn i P. Značajno je i smanjenje sadržaja silicija kod uzoraka iz morskih nalazišta kod kojih su zabilježene uglavnom manje koncentracije gotovo svih elemenata u tragovima, osim za Sr, Zn i Cu za koje



je zabilježena veća koncentracija. Interpretacija dijagrama pravokutnika jasno ukazuje na to kako se osnovne razlike u sastavu za glavne ako i za elemente u tragovima mogu jasno povezati s okolišem nalazišta pojedinog ulomka. U ovom slučaju dijagram upućuje na razlikovanje ulomaka keramike iskopanih iz tla i pronađenih u moru.

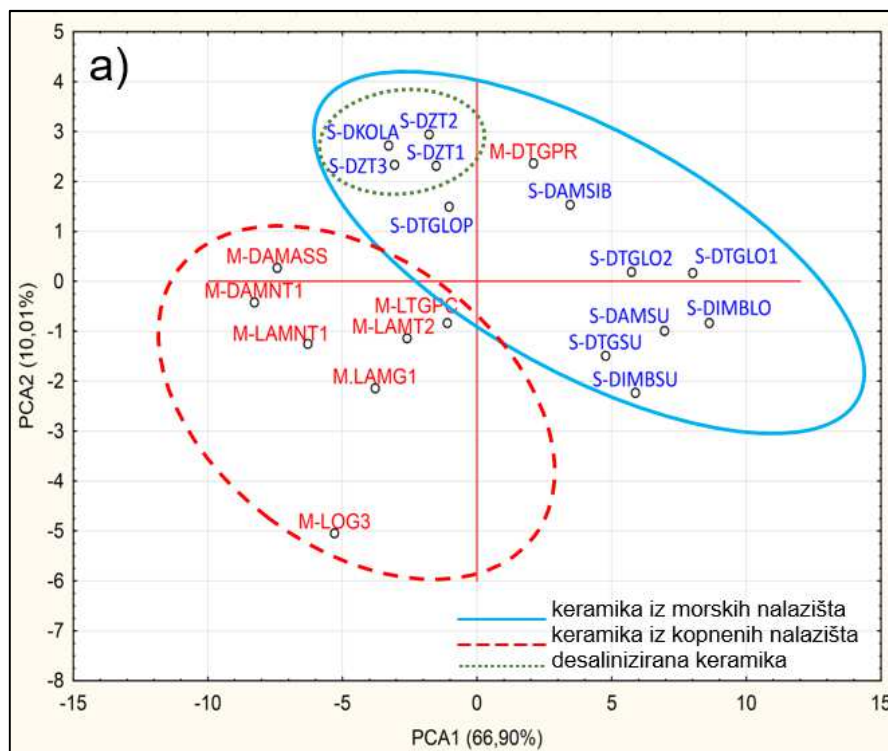
Za bolju vizualizaciju podataka dobivenih iz instrumentnih metoda i dobivanje pouzdanih analitičkih rezultata veće osjetljivosti i bolje selektivnosti, uvriježeno se primjenjuju kemometrijske obrade podataka. Različite kemometrijske metode, poput klasifikacije, vrlo su korisne za uvid u sličnosti i pomažu razvrstavanju uzoraka u skupine. Iz tog razloga su na rezultatima analiza crkveničke keramike provedene multivarijatne statističke metode hijerarhijske analize klastera i analize glavnih komponenti (slike 13, 14a i 14b, tablica 6). Analize su provedene korištenjem autoskaliranih vrijednosti koncentracija dobivenih metodom ICP-MS.



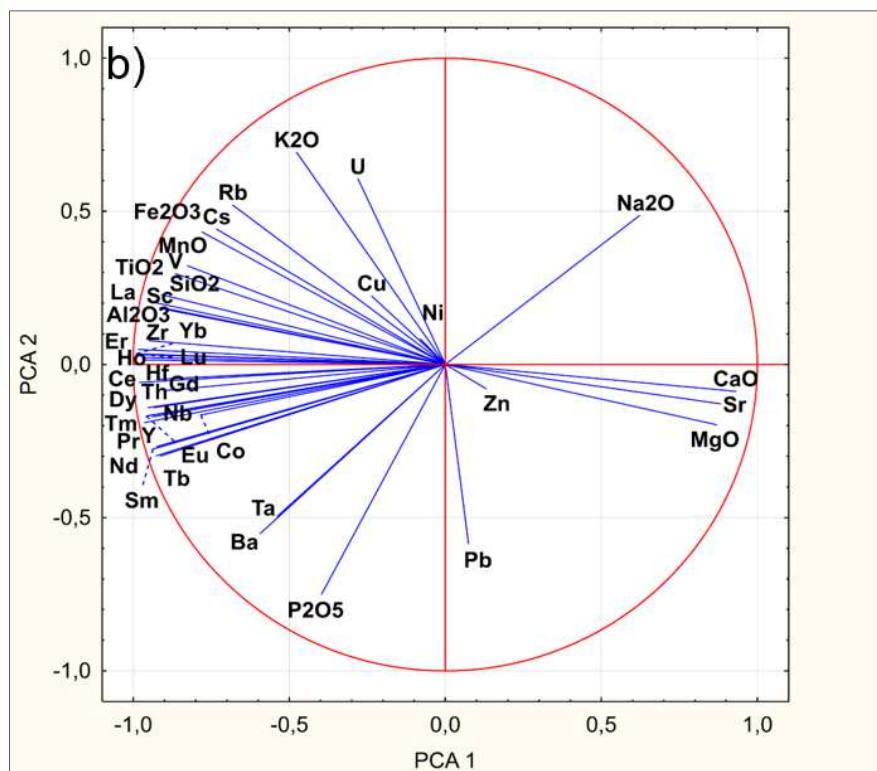
Slika 13. Hijerarhijska analiza klastera crkveničke keramike, prikaz na temelju sličnosti sastava (iz ICP-MS rezultata)

U dendrogramu hijerarhijske analize klastera (slika 13) vidi se glavna podjela u dva klastera ispitanih uzoraka. Prvi klaster sadrži isključivo ulomke keramike iz morskih iskopa, njih šest, dok drugi klaster sadrži sve ulomke keramike iz kopnenih iskopa te drugu polovicu ulomaka iz morskih nalazišta. Uzorci iz morskih nalazišta, S-DKOLA, S-DZT1, S-DZT2 i S-DZT3 preuzeti su s desaliniziranih ulomaka keramike i tvore skupinu koja se temeljem sličnosti pribraja većini uzoraka iz kopnenih nalazišta. Uzorci S-DAMSIB i S-DTGLOP nalaze se u podklasteru koje se najprije veže sa skupinom u kojoj su desalinizirani uzorci, a zatim s uzorcima iz kopnenih iskopa. Podjelu klastera dobivenih hijerarhijskom analizom moguće je interpretirati uglavnom na temelju desalinizacije ulomaka keramike. Iznimku u tom smislu čine uzorci S-DAMSIB i S-DTGLOP, ulomci keramike iz morskih nalazišta za koje podatci o provedenoj desalinizaciji nisu dostupni, odnosno iste se smatra ne-desaliniziranim uzorcima. Međutim, uzorak keramike S-DTGLOP preuzet je s ulomka tegule s pečatom oznake *De Salt. Seks. Mtilli. Max (De Saltu Sexti Metilli Maximi)* (Tablica 3, slika 8). Kako bi se pečat mogao pravilno iščitati i dokumentirati, moguće je pretpostaviti da je ulomak vrlo vjerojatno očišćen vodom, a na taj način, i parcijalno desaliniziran. Naime, s obzirom na to da ulomci keramike predstavljaju najzastupljeniji nalaz u većini arheoloških lokaliteta i nalazišta, kopnenih pa tako i podmorskih, postupak desalinizacije ne dokumentira se posebno za svaki pojedini ulomak. Postupak se često provodi u velikim posudama u kojima se desalinizira više ulomaka istovremeno. Na taj se način zapravo gubi uvid u trajanje i postupak desalinizacije kod svakog pojedinačnog nalaza. Isto tako za uzorak S-DAMSIB, koji se odnosi na ulomak amfore pronađene u moru kraj Šibenika, ne postoje uvidi u to da je uzorak desaliniziran. Isto tako nije moguće isključiti desalinizaciju obzirom da je prošlo mnogo godina od pronalaska i arheolozi ne posjeduju točan uvid u to što se upravo s tim ulomkom zbivalo prije nego je podvrgnut analizi.

Rezultati analize glavnih komponenata prikazani su na slikama 14a i 14b.



Slika 14a. Klasifikacija uzoraka analizom glavnih komponenti (PCA). Dijagram pogodaka u sustavu prve dvije glavne komponente PC1 i PC2 s interpretacijom



Slika 14b. Faktorska opterećenja varijabli u sustavu PC1/PC2

**Tablica 6.** Svojtvene vrijednosti korelacijske matrice analize PCA.

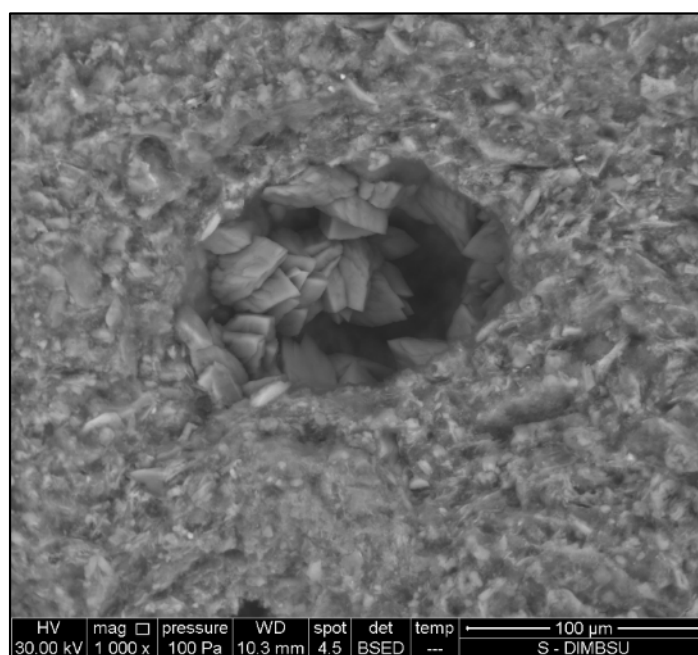
Broj PC	Svojtvena vrijednost	Ukupna varijanca %	Kumulativni Eigenvalue	Kumulativna varijanca %
1	27,89557	66,90803	27,89557	66,90803
2	4,14020	10,0030	32,03577	76,9110
3	3,21196	7,64752	35,24773	83,9232
4	1,79673	4,27794	37,04446	88,2011
5	1,22184	2,41913	28,26630	91,6202

Prve dvije glavne komponente opisuju 76 % ukupne varijance dok prva i druga glavna komponenta prikazuju 66,90 % odnosno 10,01 % ukupne varijance. Prvih pet komponenti opisuju ukupno 90,62 % ukupne varijance. Distribucija uzoraka u prostoru glavnih komponenti jasno pokazuje podjelu u dvije veće grupe; uzorci iz morskih (u plavoj boji) i oni iz kopnenih nalazišta (u crvenoj boji). Može se također primijetiti formiranje podklastera s desaliniziranom keramikom (uzorci S-DZT2, S-DZT2, S-DZT3, S-DKOLA). Uzorak M-DTGPR svrstan je u klaster s keramikom iz mora. Skupina morskih ne-desaliniziranih uzoraka okarakterizirana je znatnim opterećenjima varijabli Ca, Sr, Mg, i Na (slika 14b). Ne-desalinizirani uzorci dodatno su obilježeni opterećenjima varijabli K, U, Ni, i Cu, dok su uzorci iz kopnenih nalazišta okarakterizirani opterećenjima Ba, Ta, Fe, Si, i Mn te ostalim elementima u tragovima. Iz proizašle podjele dobivene metodom PCA očito je kako u usporedbi s ne-desaliniziranom keramikom, podklaster desalinizirane keramike sadrži nižu koncentraciju Mg, Ca i Sr, koji se talože iz morske vode, a istovremeno višu koncentraciju U i Na od uzoraka s kopna. Metoda PCA smješta taj klaster uzoraka keramike između ne-desaliniziranih i kopnenih ulomaka. Razlike u sastavu mogu se objasniti djelomičnim otapanjem akumuliranih elemenata i minerala iz morske vode tijekom postupka desalinizacije koja je uslijedila nakon vađenja ulomaka iz mora. Metoda PCA ukazuje na relativnu homogenost u sastavu ulomaka iz kopnenih nalazišta, među kojim je jedina iznimka uzorak M-DTGPR. Pozicija tog uzorka u sustavu glavnih komponenti kao i unutar hijerarhijske analize klastera je u skupini uzoraka iz mora. Njegov kemijski sastav vrlo vjerojatno implicira utjecaj okolišnih uvjeta u kojim je bio zakopan.

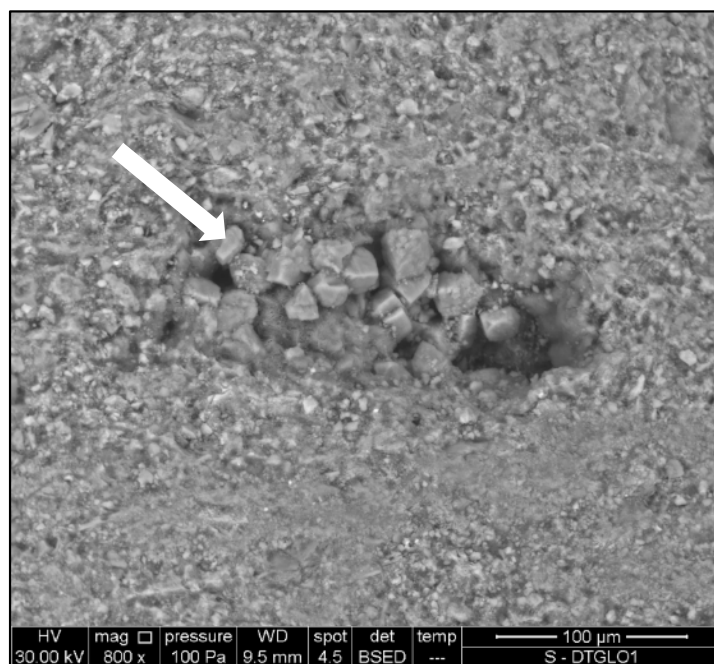
## 4.2. Taloženje i djelovanje elemenata iz morske vode i tla

### 4.2.1. Rezultati analiza metodom SEM-EDS

U svrhu detaljnije karakterizacije sastava i strukture crikveničke keramike i s ciljem razumijevanja razlika u kemijskom sastavu uočenih interpretacijom rezultata metode ICP-MS, na svim je uzorcima provedena analiza metodama SEM-EDS i FT-IR. Također je provedena mikroanaliza kemijskog sastava metodom EDS te analiza površine keramike detektorom za povratno raspršene elektrone. Ova se analiza uobičajeno koristi za identifikaciju kemijskih i strukturnih promjena kao i formiranje sekundarnih minerala u arheološkoj keramici.<sup>51,52</sup> Kod uzoraka iz morskih nalazišta, EDS analiza te analiza mikrostrukture keramike u niskom vakuumu, pokazale su široku rasprostranjenost kristalnih agregata sekundarnog kalcijevog karbonata (slike 15-17).

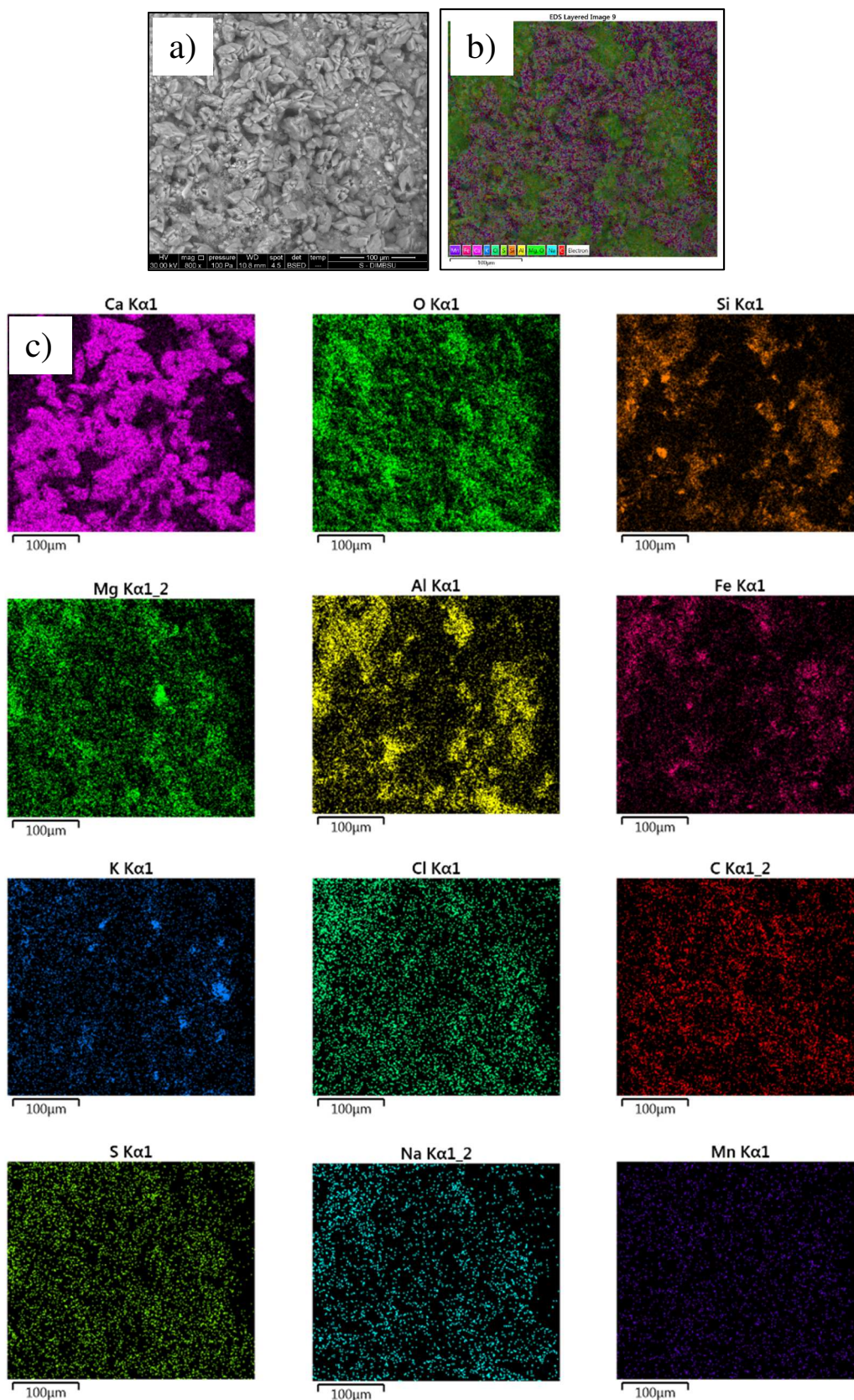


Slika 15. SEM snimak kristala kalcijevog karbonata u porama uzorka S-DIMSU, uvećanje  $P = 1000\times$



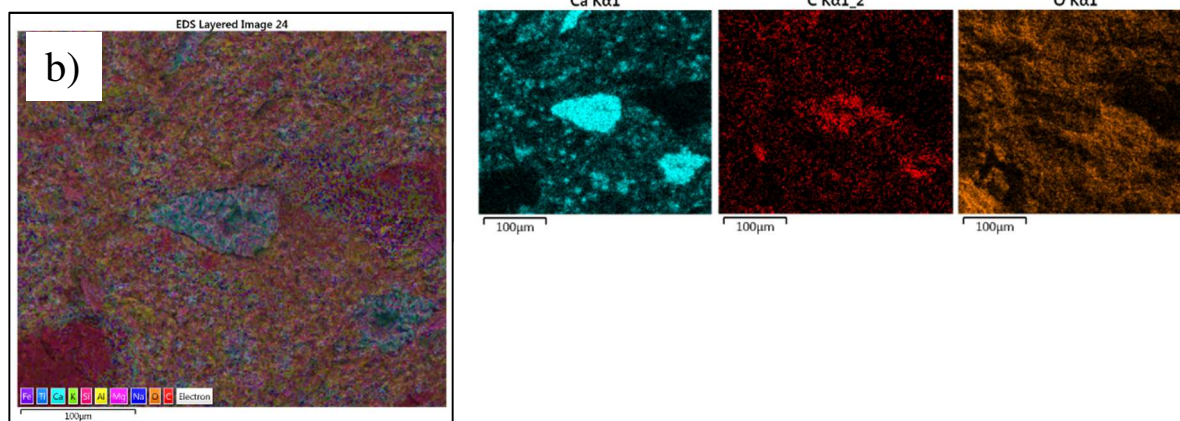
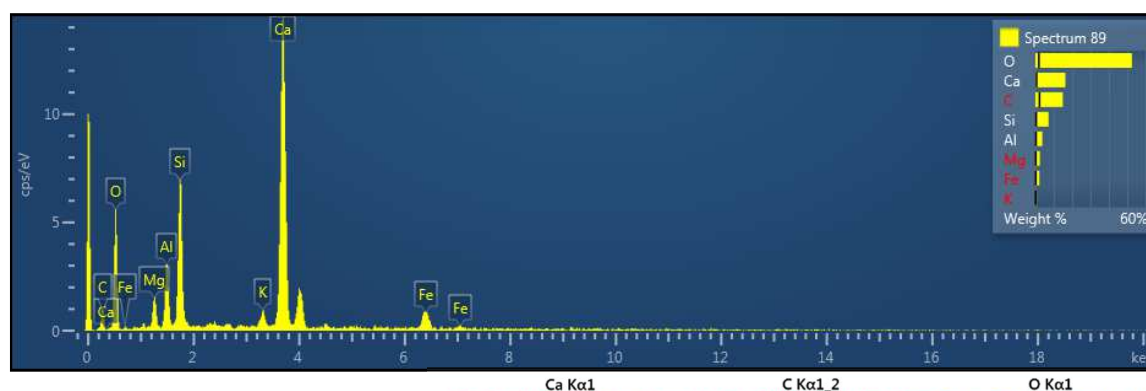
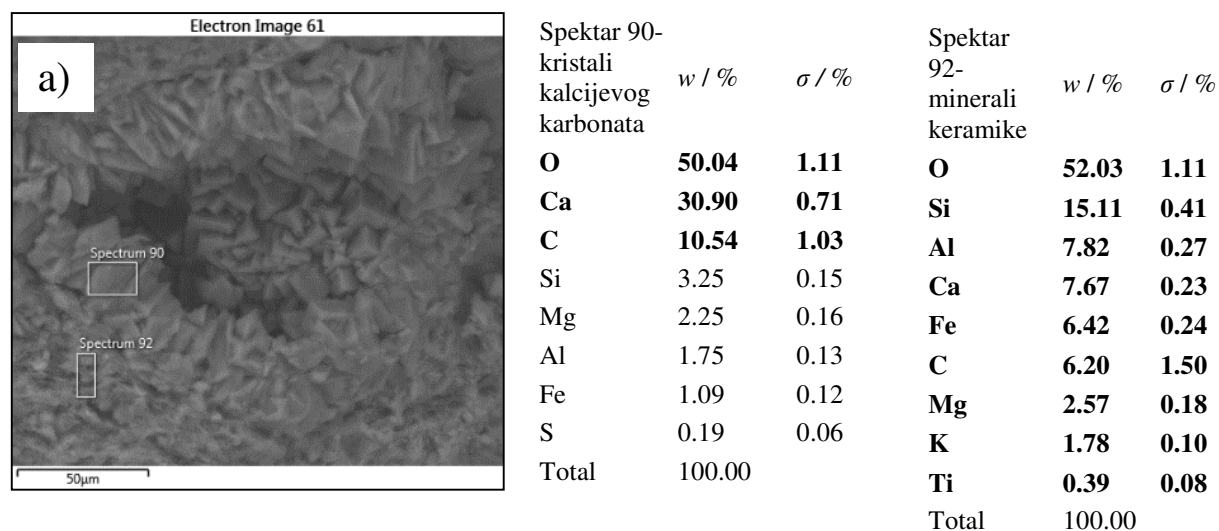
Slika 16. SEM BSED snimak kristala kalcijevog karbonata u porama uzorka S-DTGLO1, uvećanje  $P = 800\times$





Slika 17. SEM BSED snimak (a), EDS elementna mapa površine uzorka S-DIMSU (b) i obojene mape pojedinih kemijskih elemenata (c)

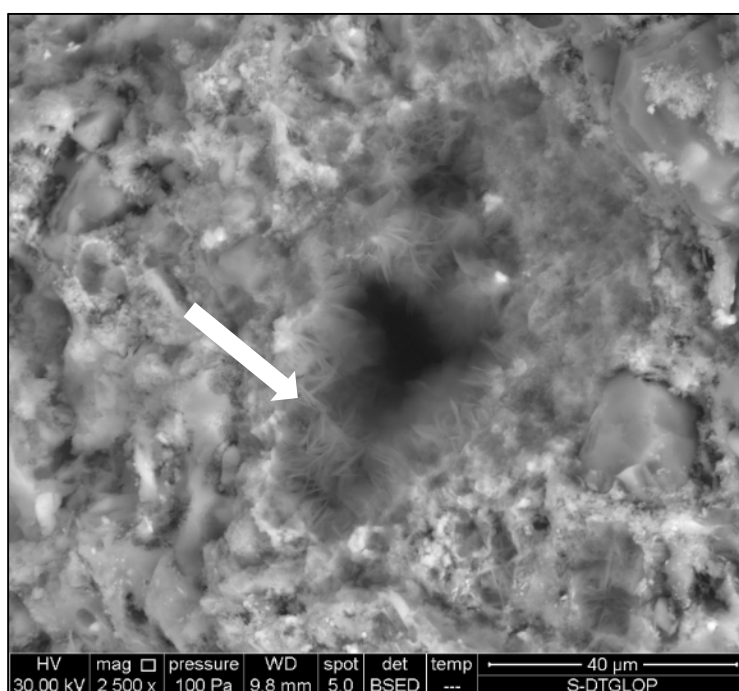
Kristali kalcijevog karbonata kod morskih nalaza, uglavnom se nalaze u porama keramike i najčešće su kubičnog oblika, s dužinom stranice od oko 40 mikrometara. Mapa dobivena tehnikom kao i omjeri koncentracija ugljika, kisika i kalcija dobiveni mikroanalizom u točki uzorka, jasno ukazuju na to da je riječ o kalcijevom karbonatu koji se razlikuje u preostalom sastavu keramike (slika 18).

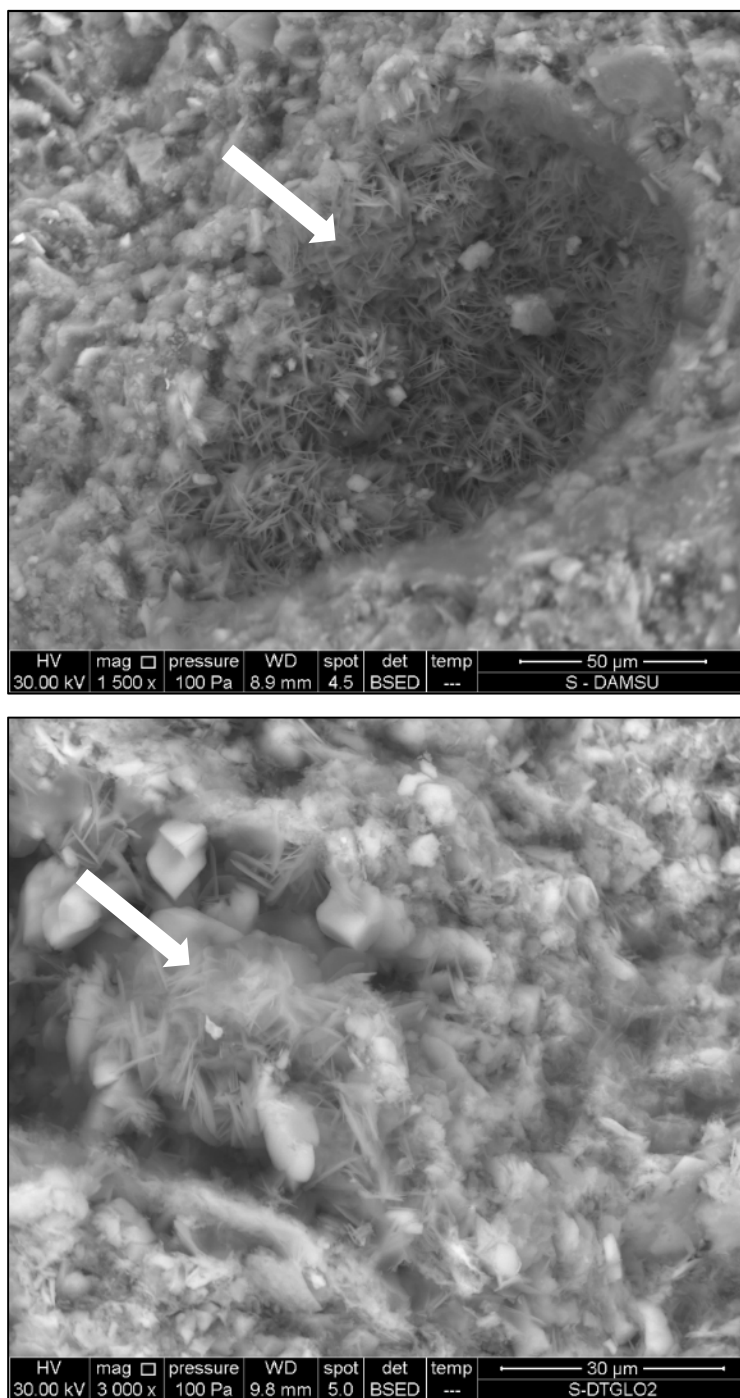


Slika 18. SEM BSED snimak pore s kristalima kalcijevog karbonata u uzorku S-DAMSIB, spektar EDS elementne analize i tablica s rezultatima (a). EDS mapa istog uzorka s mapama kalcija, ugljika i kisika (b)

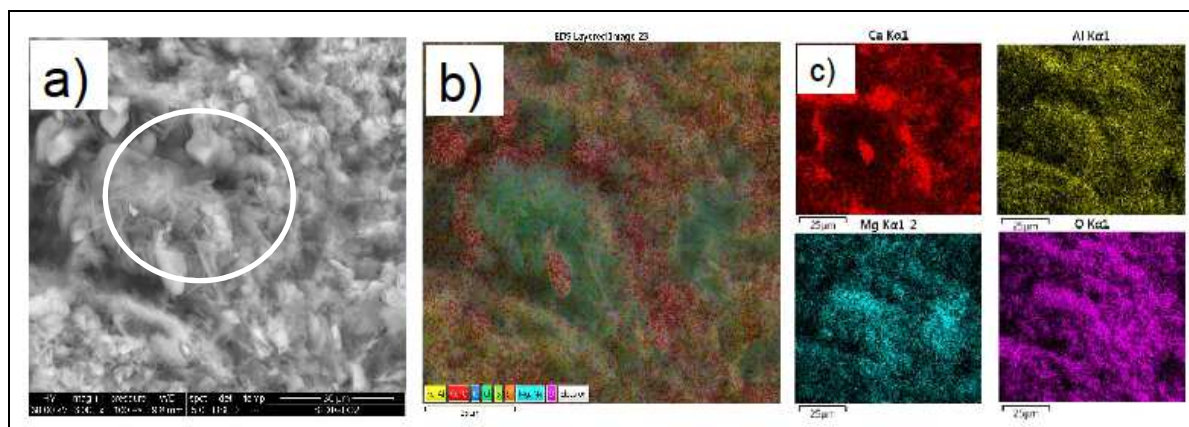


Pomoću metode SEM-EDS uočena je i sekundarna formacija druge mineralne faze u nekolicini uzoraka iz mora, za koju je EDS mikro analiza sastava pokazala da sadrži aluminij, magnezij, ugljik i kisik. S obzirom na udjele detektiranih kemijskih elemenata, oblik uočenih kristala te podatke iz literature<sup>53</sup> zaključeno je kako je riječ o aluminijevom-magnezijevom karbonatu hidroksid hidratu kemijske formule  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \times 4(H_2O)$  poznatijem kao mineral hidrotalcit. Analiza metodom SEM pokazuje kako se hidrotalcit pojavljuje isključivo u porama ne-desalinizirane crikveničke keramike i to u obliku igličastih kristala (slike 19-23), što je tipično za arheološku keramiku iz morskih nalazišta.<sup>53</sup>





Slike 19-22. SEM BSED snimak kristala hidrotalcita u porama uzorka S-DTGLOP, S-DAMSU i S-DTGLO2, pri uvećanju od  $P = 2500\times$ ,  $P = 1500\times$  i  $P = 3000\times$



Slika 23. SEM BSED snimak: (a) elementna mapa, (b) pore uzorka S-DTGLO2 i mape kalcija, aluminija, magnezija i kisika (c)

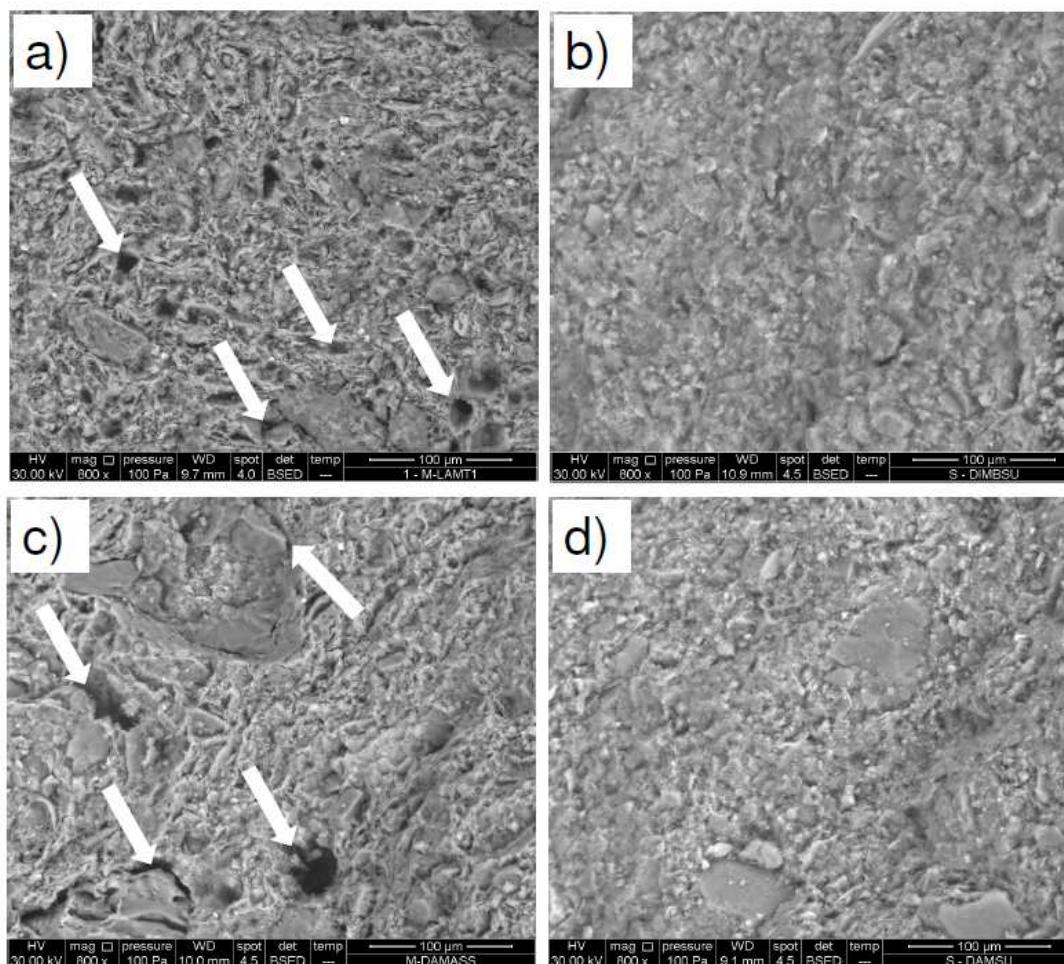
Slike SEM BSED i elementne mape pokazuju kako kalcijev karbonat i aluminijev-magnezijev karbonat hidrokisid hidrat rastu unutar istih pora keramičkog materijala, na način da je kalcit raspoređen pretežno na stjenkama pore dok je hidrotalcit uglavnom lociran u sredini pore (slika 23). U sljedećoj su tablici prikazani rezultati analize tehnikom EDS na desaliniziranim uzorcima u kojima je detektiran hidrotalcit.

**Tablica 7.** Rezultati EDS analize kristala hidrotalcita u ne-desaliniziranim uzorcima.

Element (maseni udio $w / \%$ )	S-DTGLOP	S-DAMSU	S-DIMBLO	S-DTGLO2	S-DIMBSU	S-DTGSU
C	<b>10.09</b>	<b>14.59</b>	<b>23.56</b>	<b>8.31</b>	<b>13.21</b>	<b>10.73</b>
O	<b>53.13</b>	<b>54.87</b>	<b>47.33</b>	<b>54.63</b>	<b>47.44</b>	<b>47.64</b>
Mg	<b>11.72</b>	<b>11.80</b>	<b>6.98</b>	<b>11.05</b>	<b>10.77</b>	<b>13.78</b>
Al	<b>6.63</b>	<b>6.50</b>	<b>4.23</b>	<b>6.82</b>	<b>3.39</b>	<b>5.36</b>
Si	3.37	1.89	3.46	4.37	9.36	5.43
S	/	1.09	1.95	1.13	0.48	0.44
Cl	1.86	3.01	1.33	4.62	0.42	0.73
K	0.25	/	0.84	0.34	0.25	/
Ca	2.12	5.08	6.18	6.18	4.61	0.81
Ti	0.30	/	/	/	/	/
Fe	9.78	0.48	3.11	1.77	2.72	14.43
Na	0.76	0.70	1.03	0.77	0.76	/

S obzirom na to da se mikroanalizom kemijskog sastava analizira sastav malog područja površine ispitnog uzorka pod određenim povećanjem te zbog nehomogenosti površine samog uzorka, onečišćenja površine uzorka i segregacije elemenata, rezultati mjerenja mogu značajno

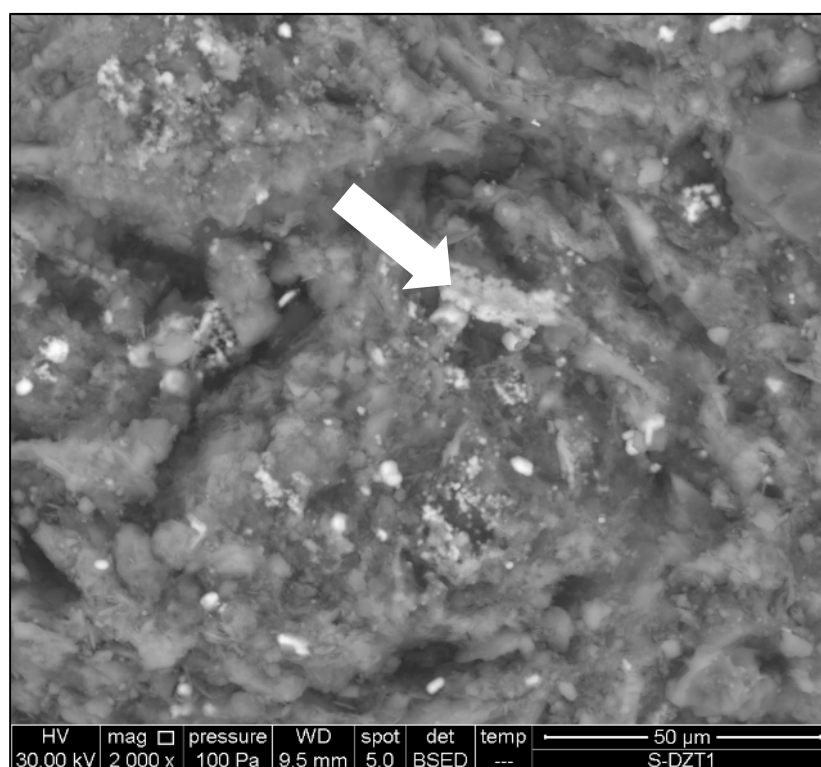
varirati međusobno te ne moraju biti kvantitativno usporedivi. Međutim, pri analizi igličastih kristala u ne-desaliniziranim uzorcima crikveničke keramike (tablica 7.), primijećena je velika sličnost u omjerima pojedinih elemenata koji čine hidrotalcit. U uzorcima iz mora detektirane su i relativno visoke koncentracije klora, do 4%, što ukazuje na akumulaciju tog elementa iz morske vode (tablica 7, slika 17). Osim zabilježene formacije sekundarnih mineralnih faza akumulacijom iona iz morske vode, analizom skenirajućim elektronskim mikroskopom primijećena je značajna razlika u samoj strukturi i poroznosti keramike iz kopnenih i morskih nalazišta. Naime, niža poroznost keramičke strukture zabilježena je u ne-desaliniziranim ulomcima keramike, u usporedbi s onim desaliniziranim, dok keramika iz kopnenih nalazišta pokazuje znatno manju ispunjenost pora sekundarnim mineralnim fazama (slika 24).



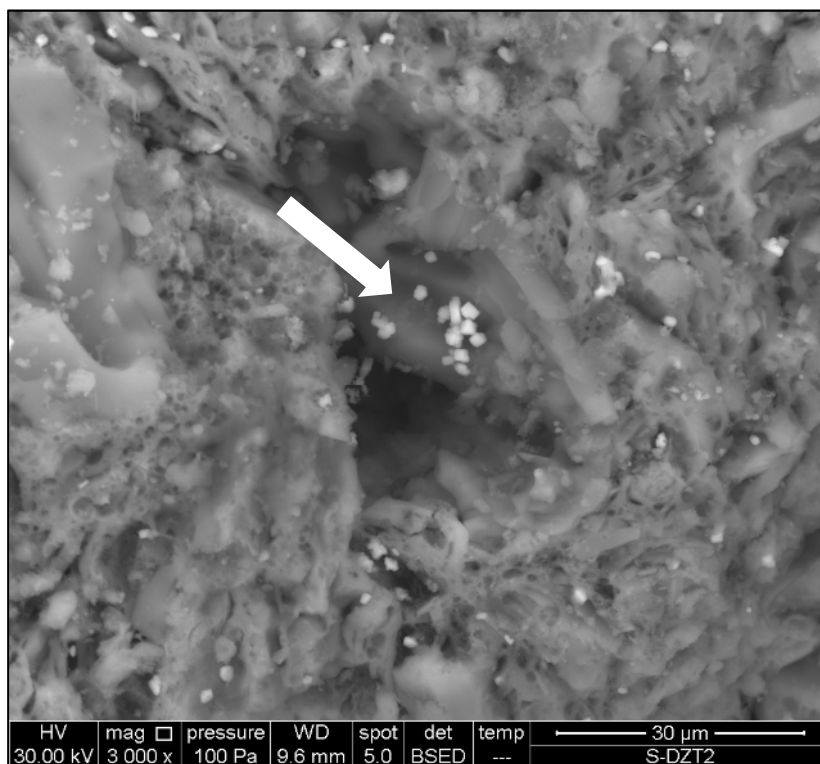
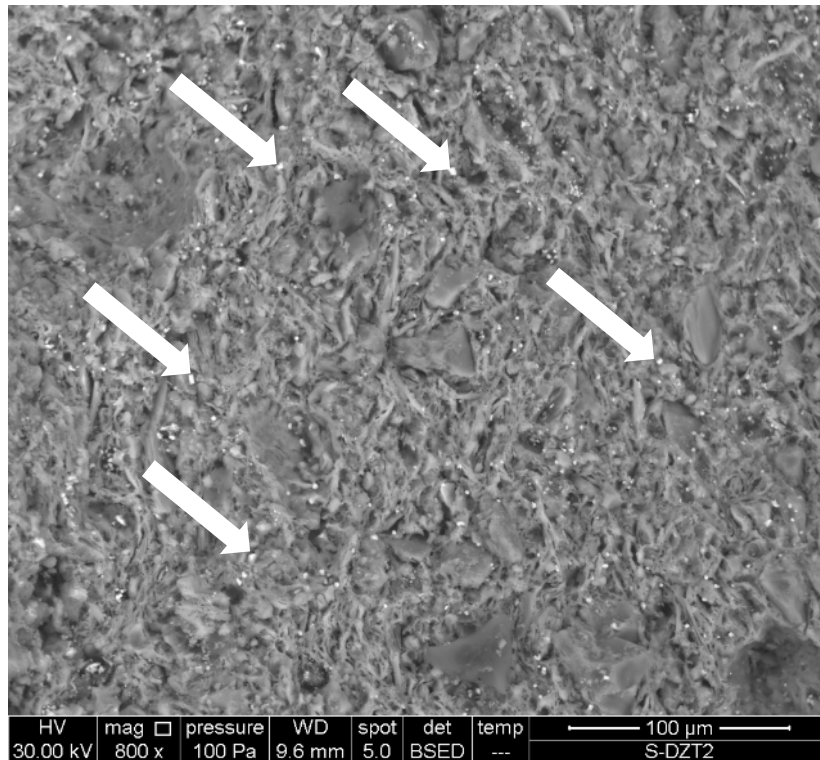
Slika 24. SEM BSED snimci pri povećanju  $P = 800\times$  površine svježe lomljenih ulomaka iz kopnenih nalazišta, M-LAMT1 i M-DAMASS (a, c) i iz morskih nalazišta uzorci S-DIMBSU i S-DAMSU (b,d)

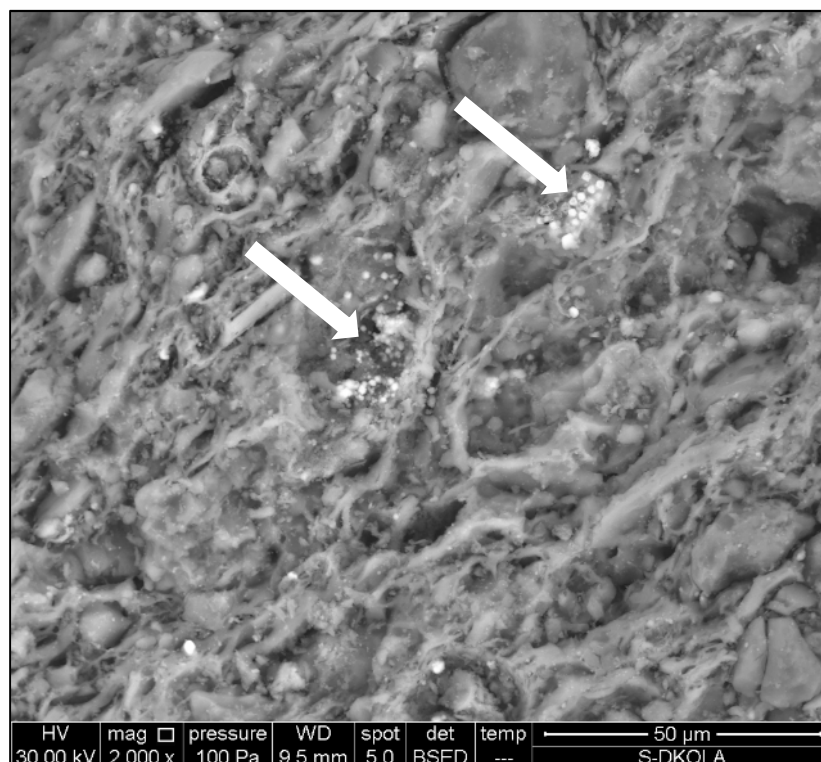
Na slici 24 prikazani su uzorci iz kopnenih (a,c) te morskih nalazišta (b,d). Na njoj se pri uvećanju od  $P = 800\times$  i istim parametrima snimanja (tlak u komori, akceleracija elektrona, primjer snopa) jasno uočavaju strukturne razlike snimljene površine kao i pore keramičkog materijala. Pore s promjerom manjim od 50 mikrometara su u uzorcima iz morskih nalazišta prekrivene i zapravo zatvorene agregatima mikrokristala koji u keramici iz kopnenih nalazišta nisu vidljivi. Osim promijenjenog kemijskog sastava, crkvenička keramika koja je stoljećima ležala na morskom dnu posjeduje promijenjenu strukturu i smanjenu poroznost u odnosu na ulomke koji su nađeni na kopnu.<sup>54</sup>

Analiza metodom SEM-EDS provedena na desaliniziranim ulomcima crkveničke keramike, S-DZT1, S-DZT2 i S-DKOLA pokazala je raširenu formaciju euhedričnih kubičnih kristala sačinjenih uglavnom od željeza i sumpora koji su identificirani kao mineral pirit kemijske formule  $\text{FeS}_2$  (slike 25-28). Ta je mineralna faza uobičajeno prisutna u arheološkoj keramici iz morskih nalazišta u lagunama.<sup>51-53</sup>



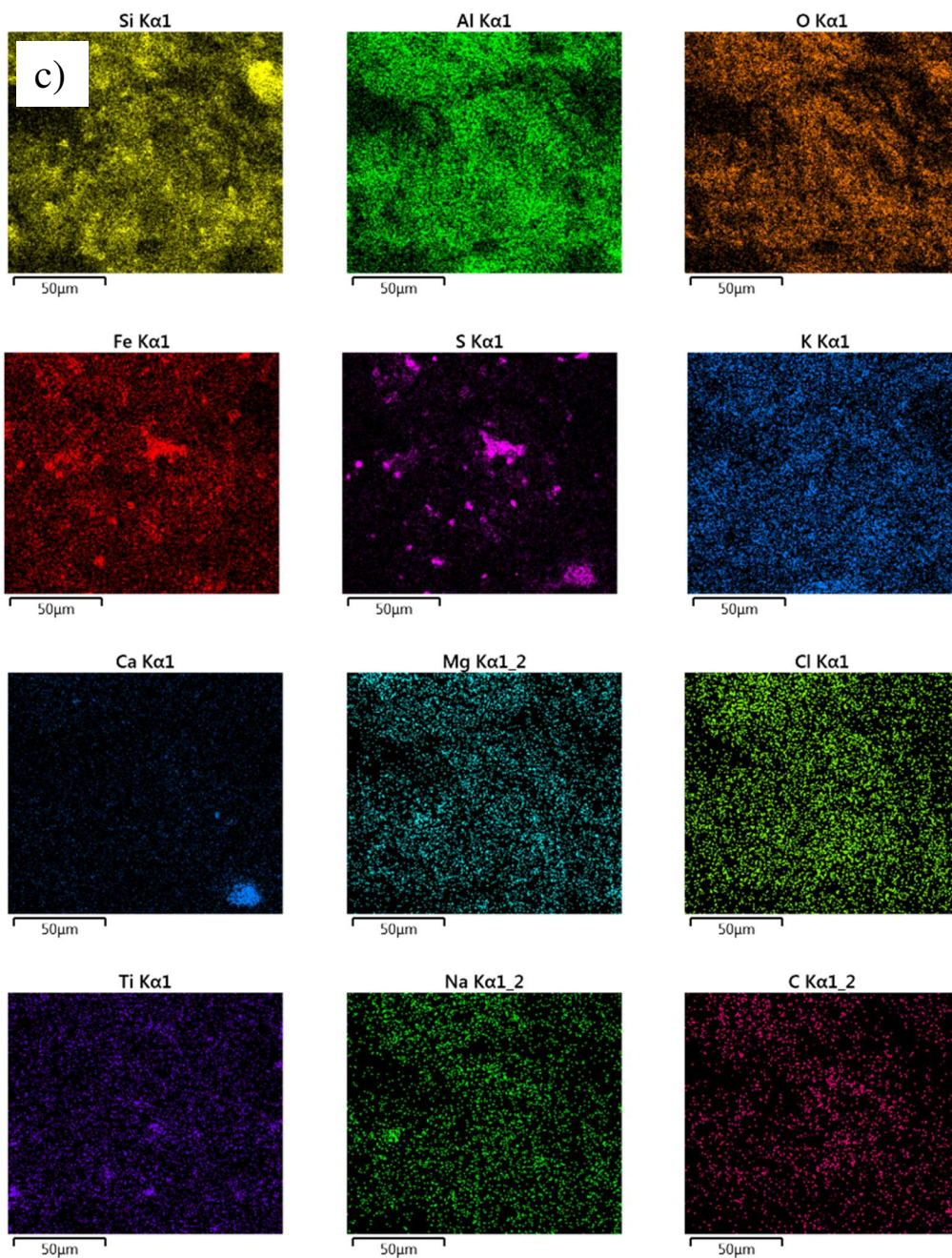
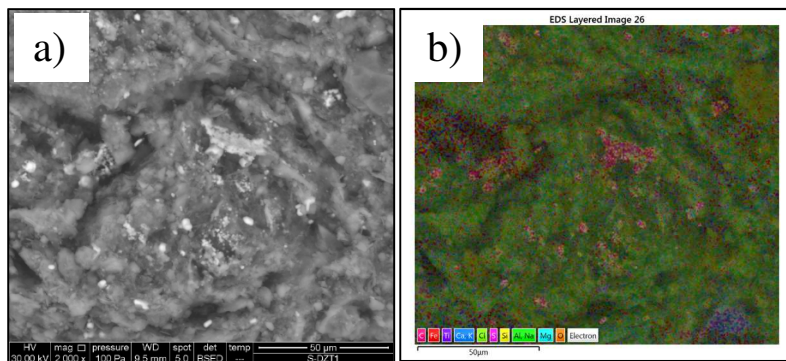






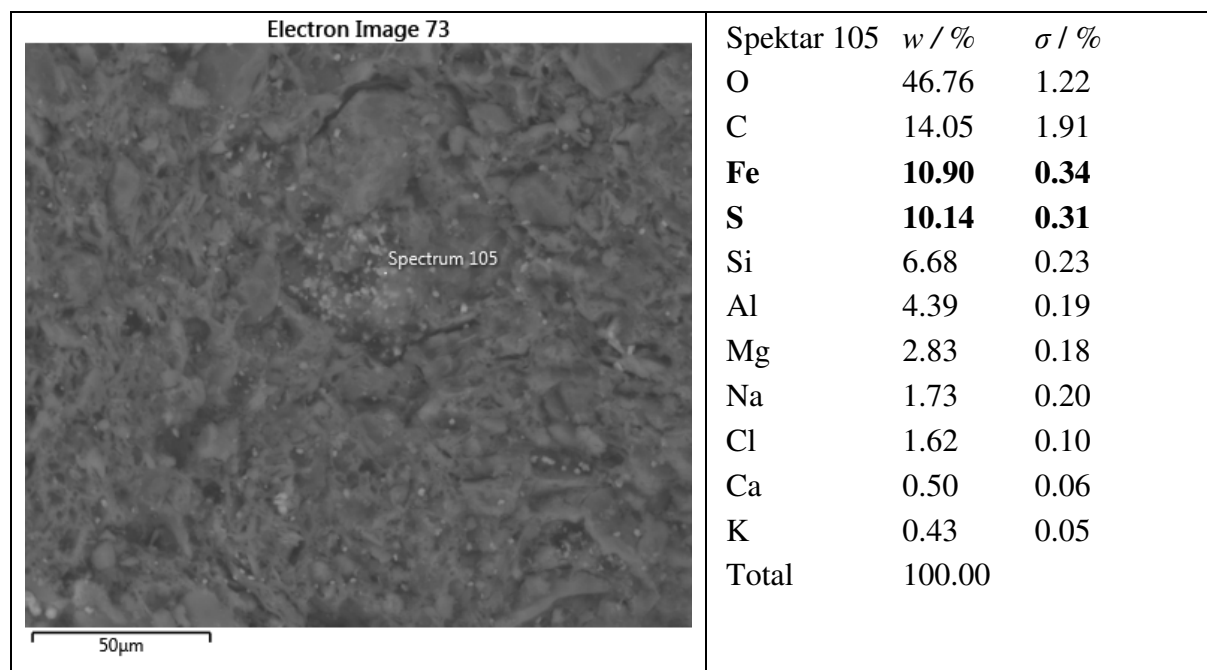
Slike 25-28. SEM BSED snimak euhedričnih kubičnih kristala željezo sulfida u porama uzoraka S-DZT1, S-DZT2 i S-DKOLA, pri uvećanjima od  $P = 2000\times$ ,  $P = 800\times$ ,  $P = 3000\times$  i  $P = 2000\times$

Zbog veće razlike u vrijednosti atomskog broja u odnosu na ostale elemente prisutne u strukturi keramike, kristali željezovog sulfida vrlo se jasno uočavaju prilikom analize skenirajućim mikroskopom odnosno detektorom za povratno raspršene elektrone (slike 25-28). Iako su kristali vrlo malih dimenzija (kubične strukture sa stranicom od oko 4 mikrometra), elementne mape površine spomenutih uzoraka vrlo jasno ukazuju na to da su sitni kubični kristali sačinjeni od željeza i sumpora (slike 29-32).

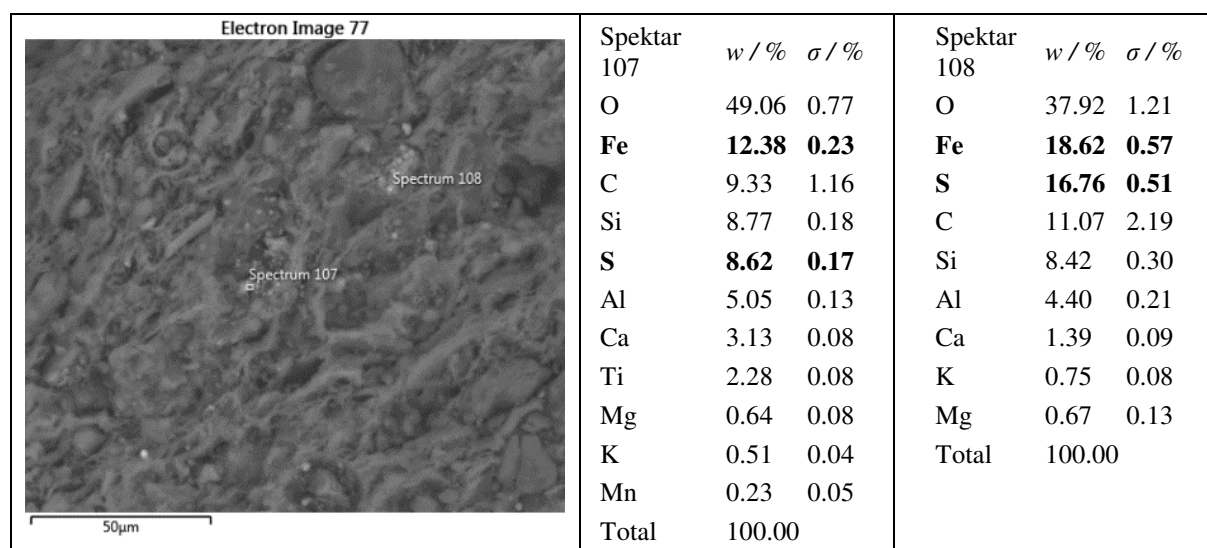




Slika 29. SEM BSED snimak (a), EDS elementna mapa površine uzorka S-DZT1 (b) i obojene mape pojedinih detektiranih kemijskih elemenata (c).

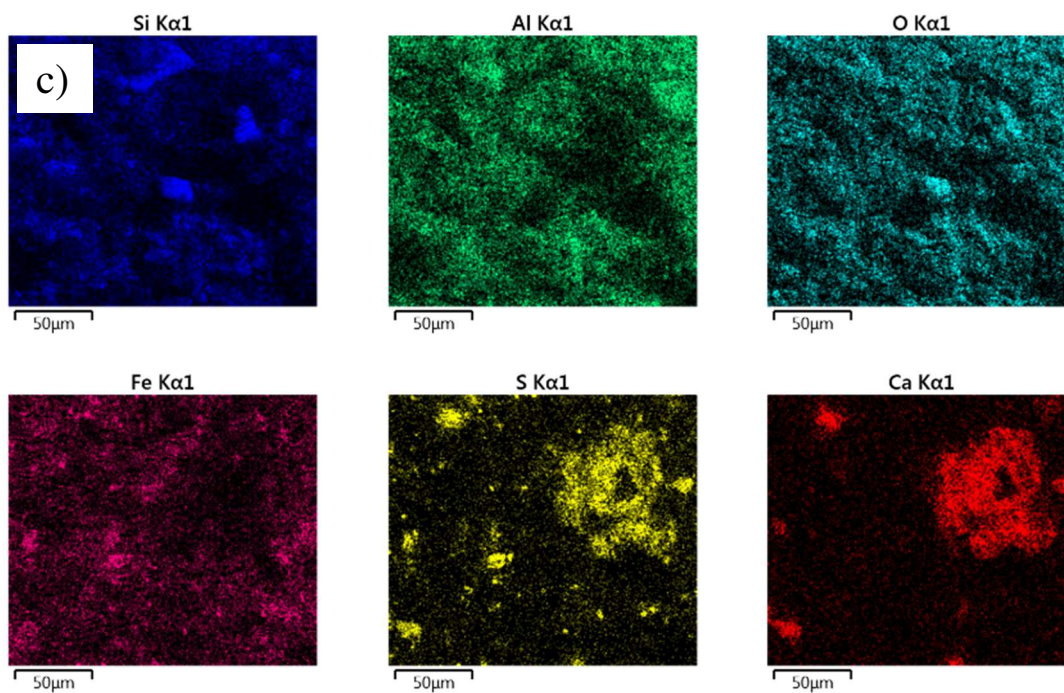
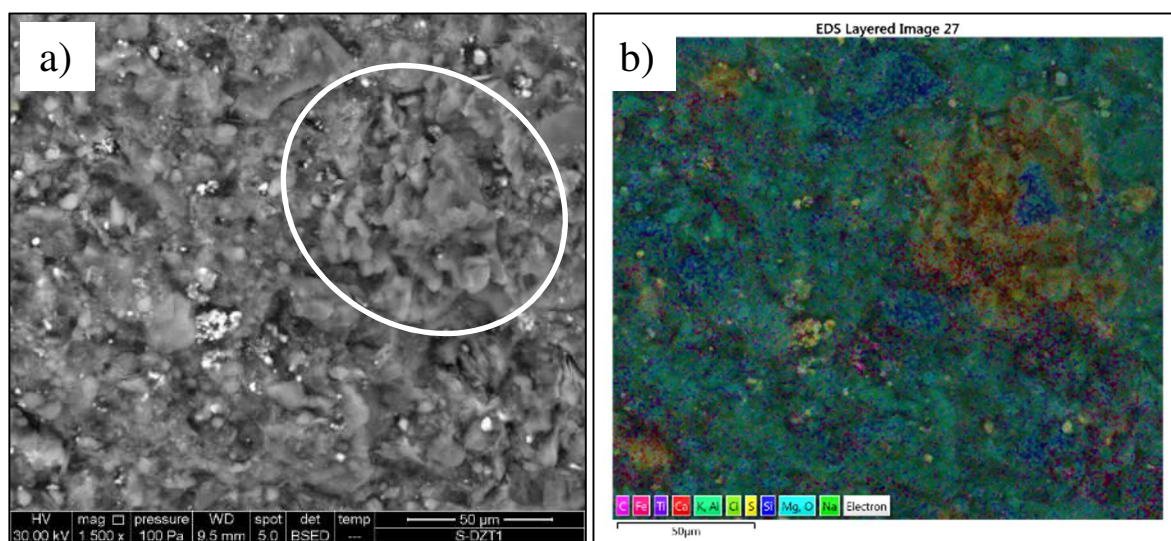


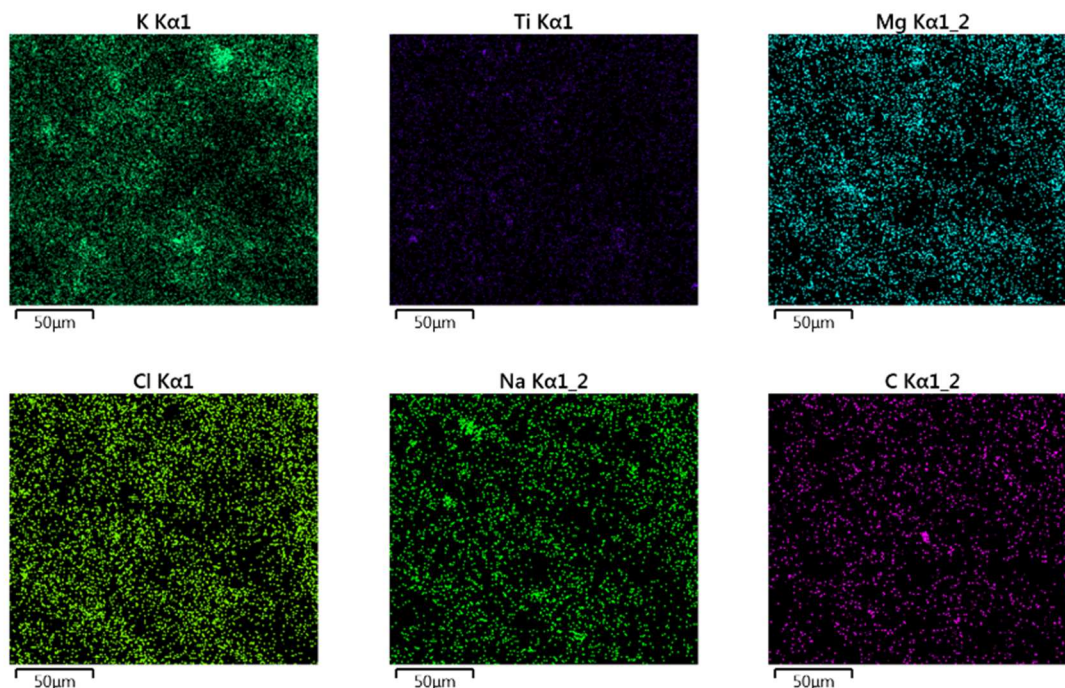
Slika 30. SEM BSED snimak i rezultati analize EDS na uzorku S-DZT2 u jednoj točki pojave kubičnih kristala željezovog sulfida



Slika 31. SEM BSED snimak i rezultati analiza EDS na uzorku S-DKOLA u više točaka s pojavom kubičnih kristala željezovog sulfida

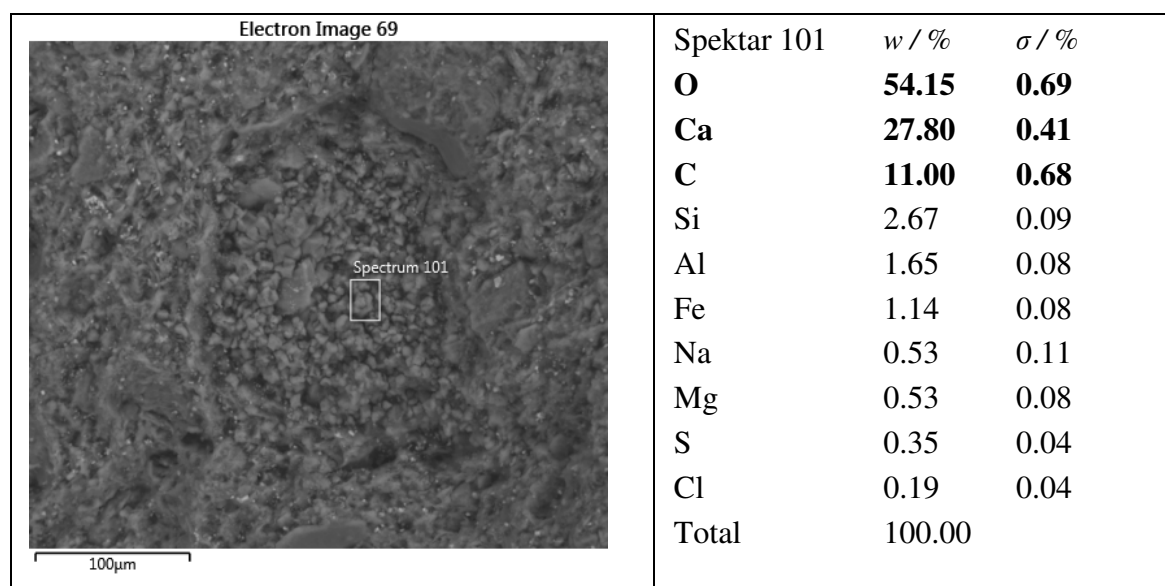
Elementne mape jasno pokazuju kako su željezo i sumpor prisutni u istim točkama odnosno u točkama gdje su locirani sitni kubični kristali. Istom je metodom u uzorku S-DZT1 uočena rasprostranjena prisutnost kristala kalcijevog sulfata dihidrata (slike 32 i 33) i kalcijevog karbonata (slika 34), dok je u uzorku S-DZT2 detektirana prisutnost većih kristala natrijevog klorida (slika 34).





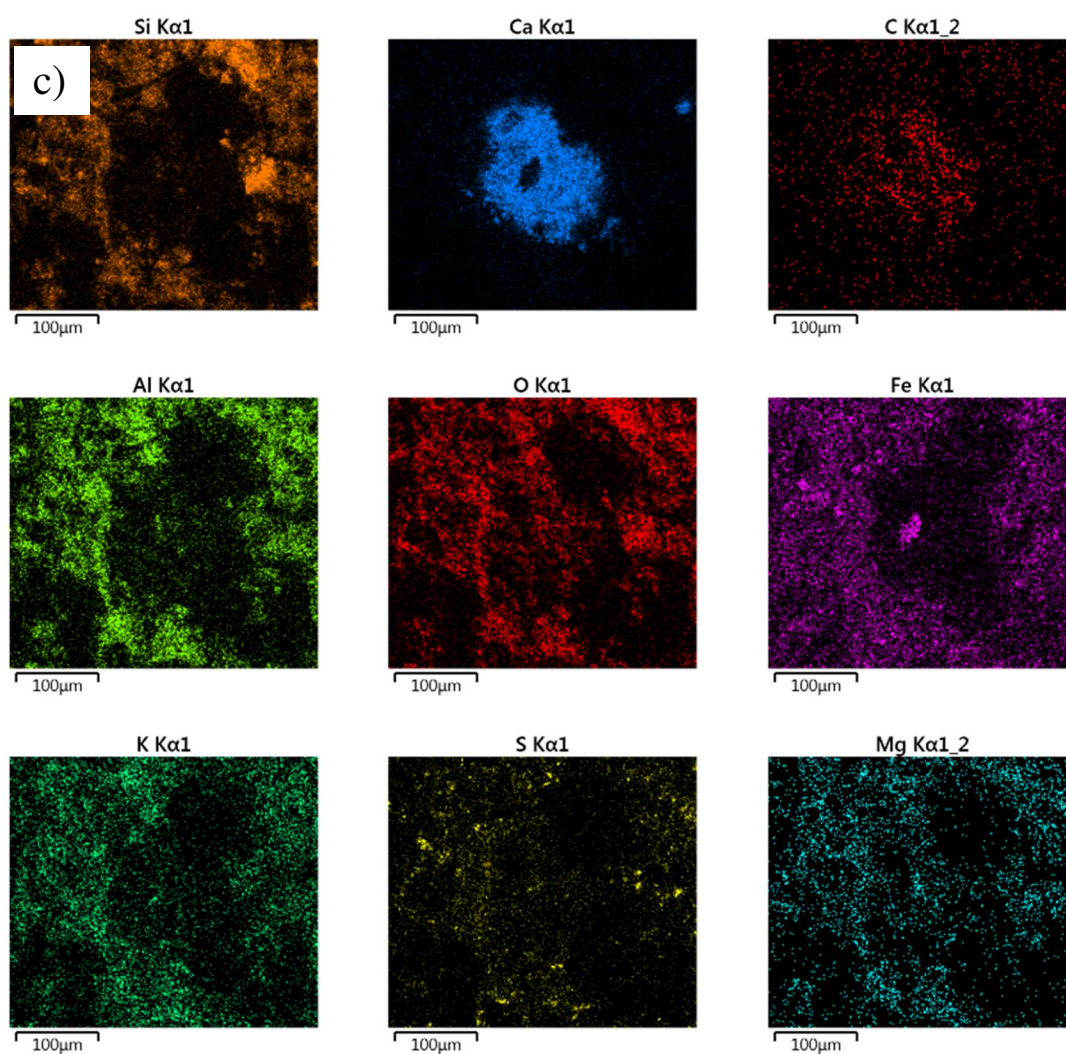
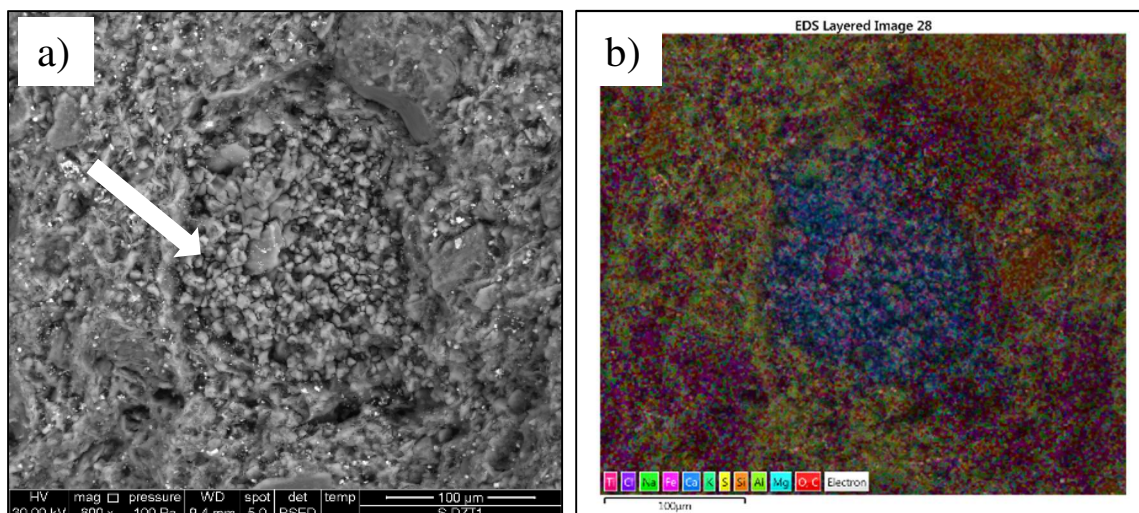
Slika 32. SEM BSED snimak (a), EDS elementna mapa površine uzorka S-DZT1 (b) i obojene mape pojedinih detektiranih kemijskih elemenata iz kojih je vidljivo da su kalcij, kisik i sumpor prisutni u istim mjernim točkama (c)

Osim preklapanja mape kisika, kalcija i sumpora, na analiziranoj je površini uzorka S-DZT1 vidljivo kako se klor i natrij djelomice podudaraju, što ukazuje na prisutnost morske soli, koju postupak desalinizacije nije u potpunosti uklonio.

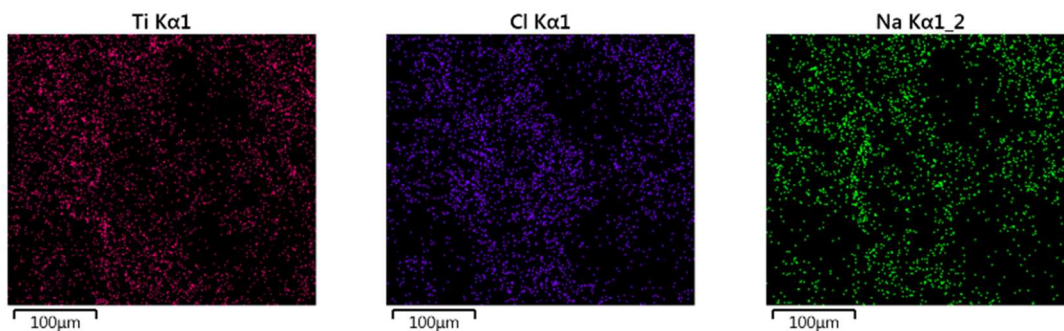


Slika 33. SEM BSED snimak i rezultati analiza EDS na uzorku S-DZT1 u točkama s pojavom kristala kalcijevog karbonata

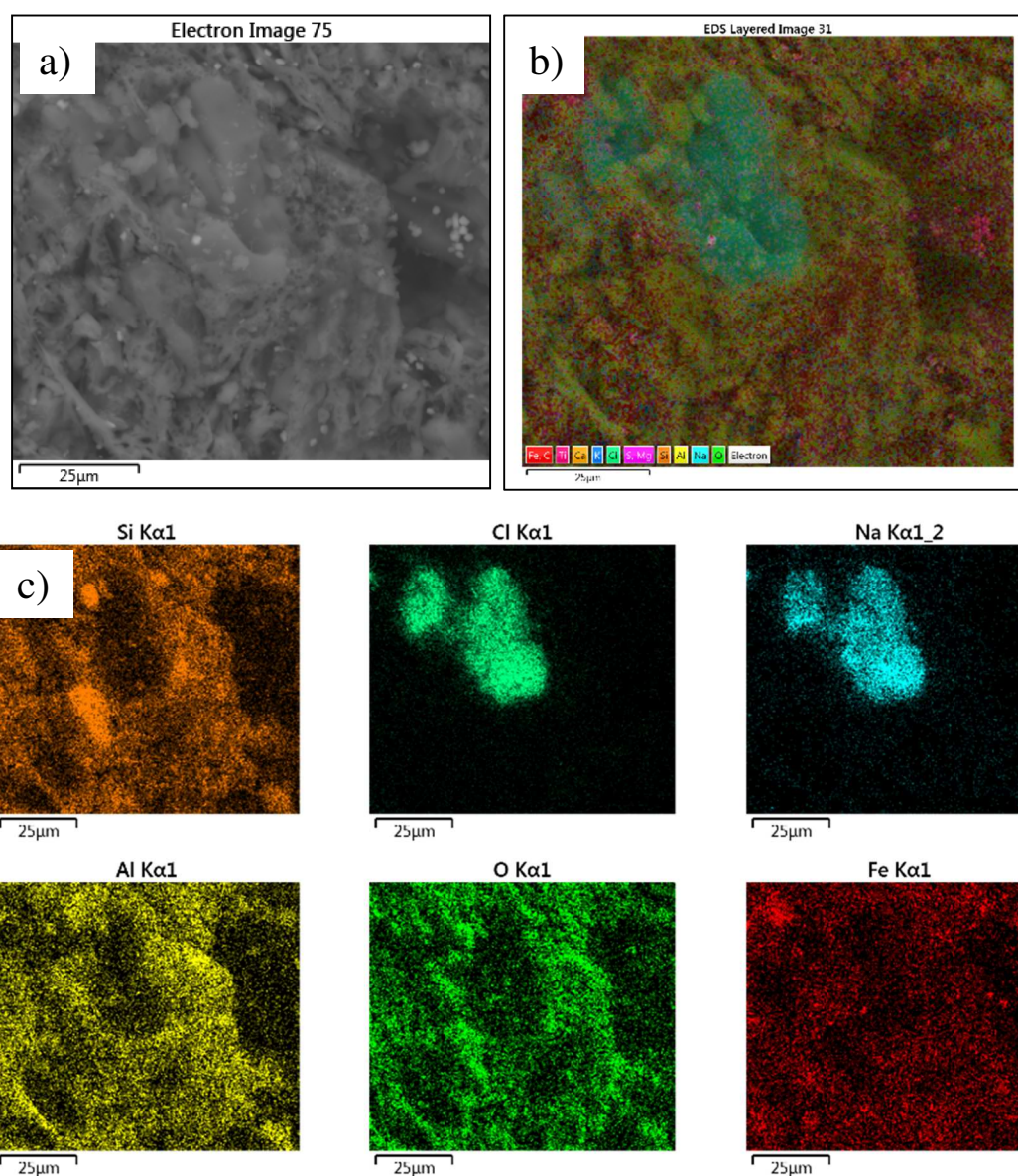


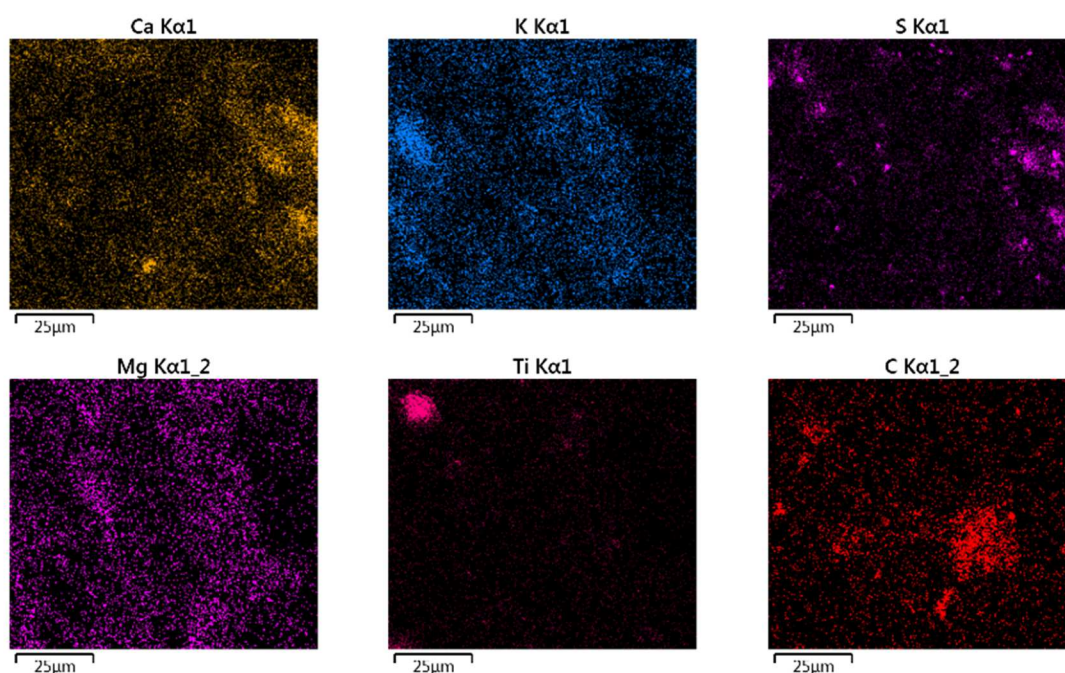






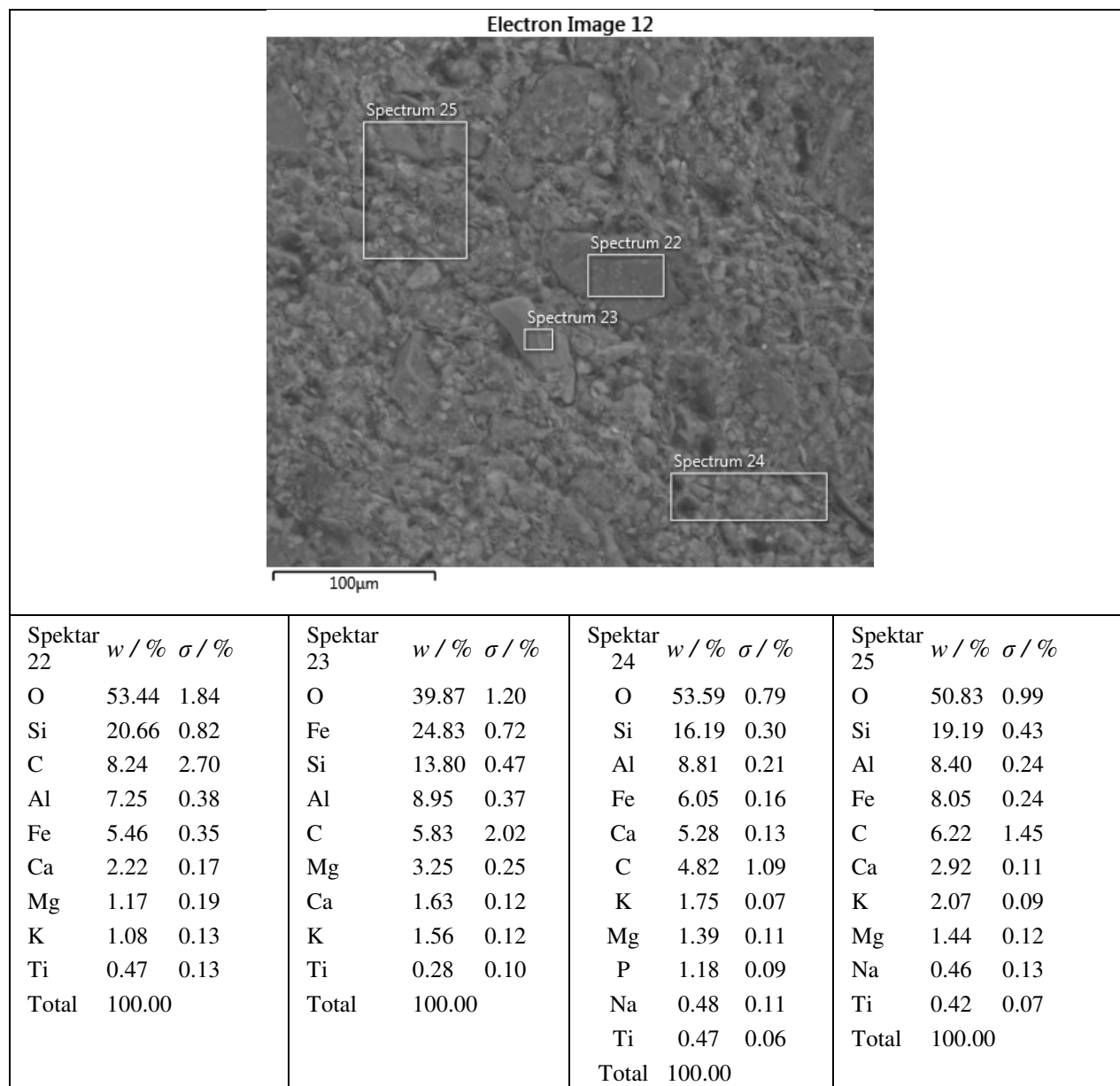
Slika 34. SEM BSED snimak (a), EDS elementna mapa površine uzorka S-DZT1 (b) i obojene mape pojedinih detektiranih kemijskih elemenata iz kojih je vidljivo da su kalcij, kisik i ugljik prisutni u istim točkama (c)





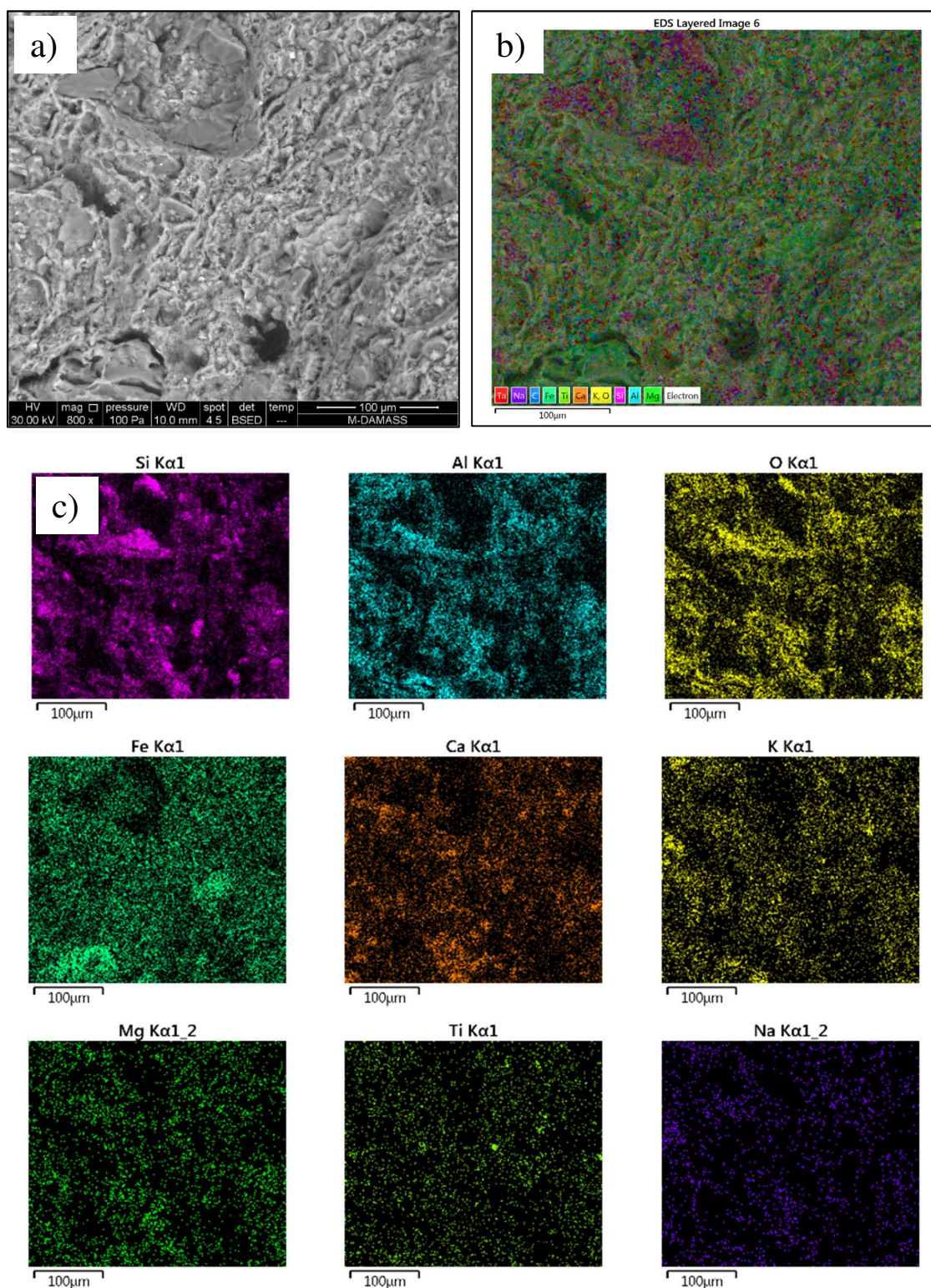
Slika 35. SEM BSED snimak (a), EDS elementna mapa površine uzorka S-DZT2 (b) i obojene mape pojedinih detektiranih kemijskih elemenata iz kojih je vidljivo da se područja koja sadrže natrij i klor preklapaju (c)

Za uzorke pronađene na kopnu, analizom ICP-MS utvrđeno je kako je za gotovo sve elemente mjerena veća koncentracija. Izuzetci su Sr, Zn i Cu za koje se u prosjeku bilježi manja koncentracija u odnosu na ulomke keramike iz mora. Metodom SEM-EDS na uzorcima iz kopnenih nalazišta nije zabilježena akumulacija pojedinačnih elemenata. Spomenuta je metoda pokazala kako su prisutni isključivo oni elementi koji čine keramičku matricu (slike 36 i 37) osim kod uzoraka M-DTGPR, kod kojeg je zamojećena pojava faze sačinjene od fluora i kalcija (slike 38 i 39).



Slika 36. SEM-EDS analiza uzorka M-LTGPC s rezultatima analiza u različitim područjima snimljene površine

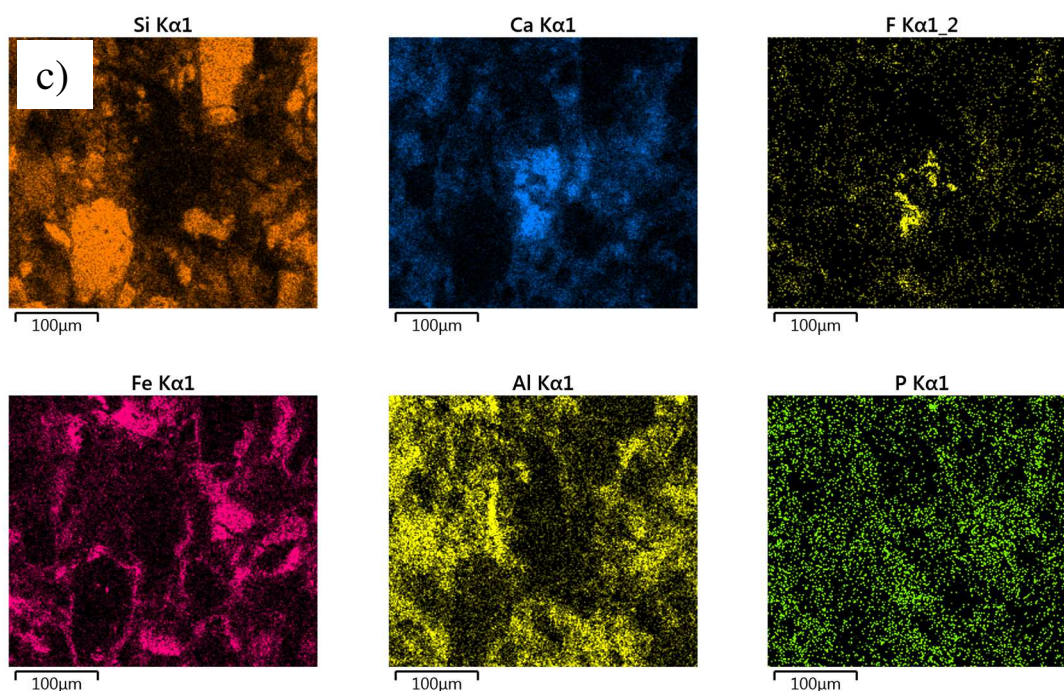
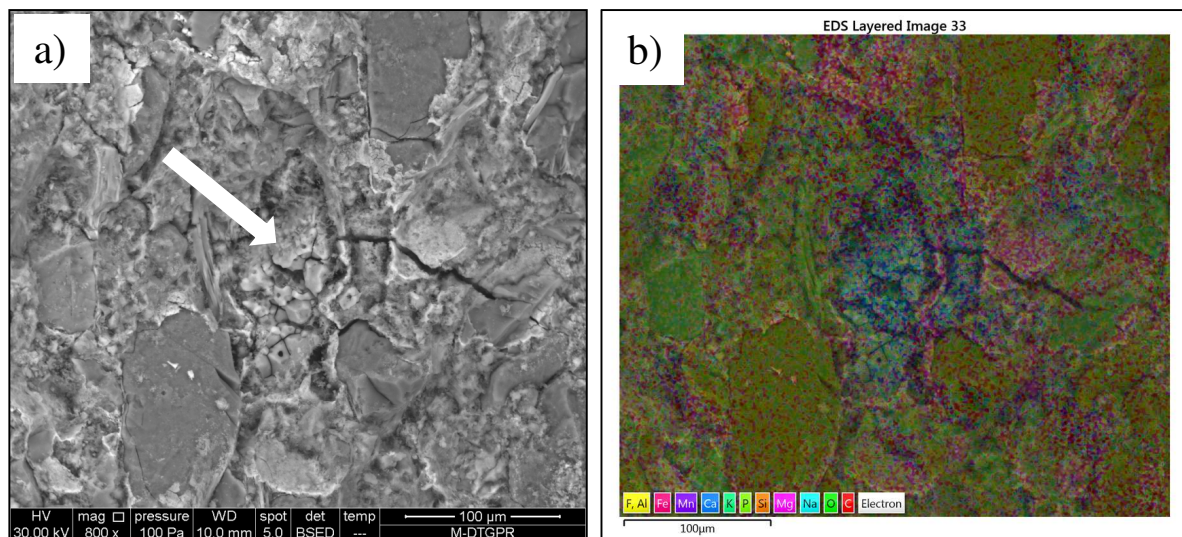


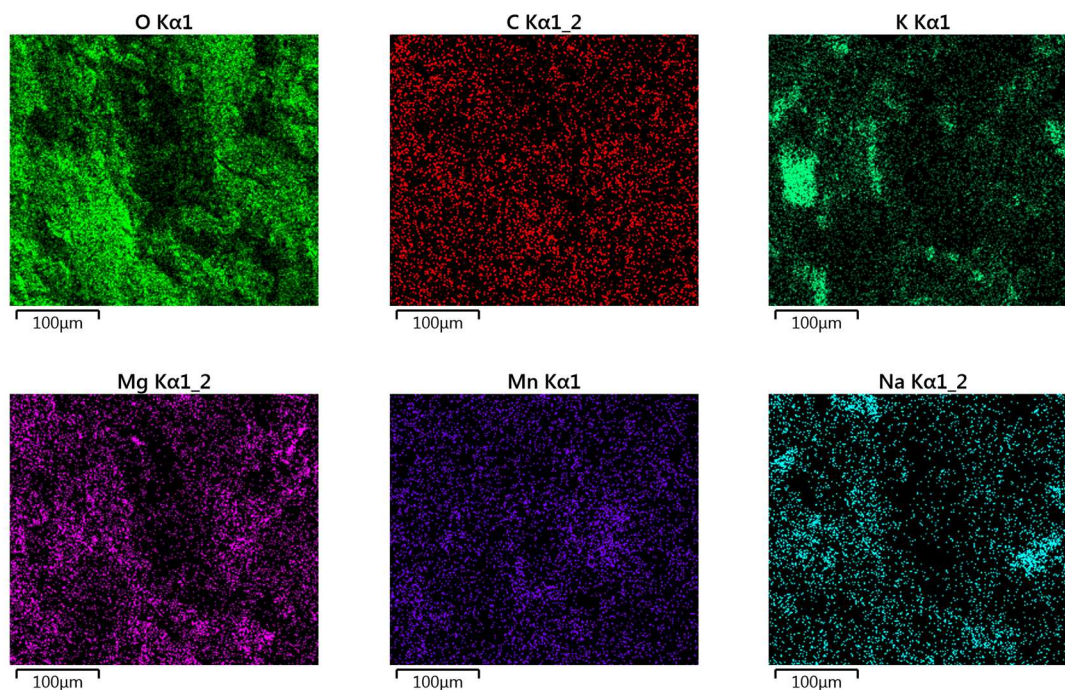


Slika 37. SEM BSED snimak (a), EDS elementna mapa površine uzorka M-DAMASS (b) i obojene mape pojedinih detektiranih kemijskih elemenata (c)



Prilikom analize uzorka M-DTGPR utvrđene su veće koncentracije aluminija, željeza i fosfora u odnosu na ostale uzorke iz kopnenih nalazišta. Zabilježena je prisutnost minerala koji sadrži kalcij i fluor, odnosno kalcijev fluorid (slike 38 i 39) te područja koja sadrže željezov oksid.





Slika 38. SEM BSED snimak (a), EDS elementna mapa površine uzorka M-DTGPR (b) i obojene mape pojedinih detektiranih kemijskih elemenata (c)

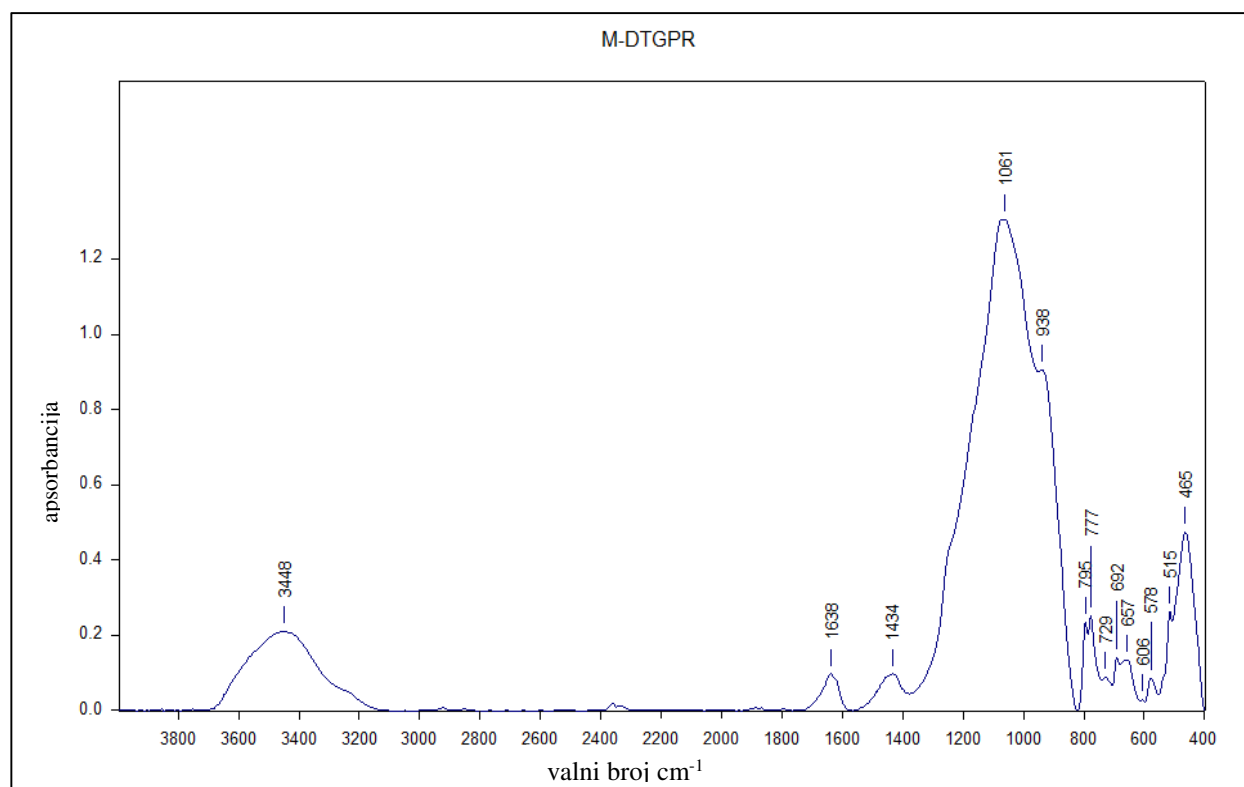
Spektar 113	w/%	$\sigma$ /%
O	42.15	0.69
Fe	27.75	0.44
Si	9.99	0.26
C	9.97	1.05
Al	3.68	0.13
Ca	3.68	0.09
Mg	1.03	0.10
K	0.66	0.05
Na	0.53	0.13
P	0.21	0.06
Ti	0.18	0.05
Ta	0.17	0.18
Total	100.00	

Slika 39. SEM-EDS analiza uzorka M-DTGPR s rezultatima analize u jednoj točki

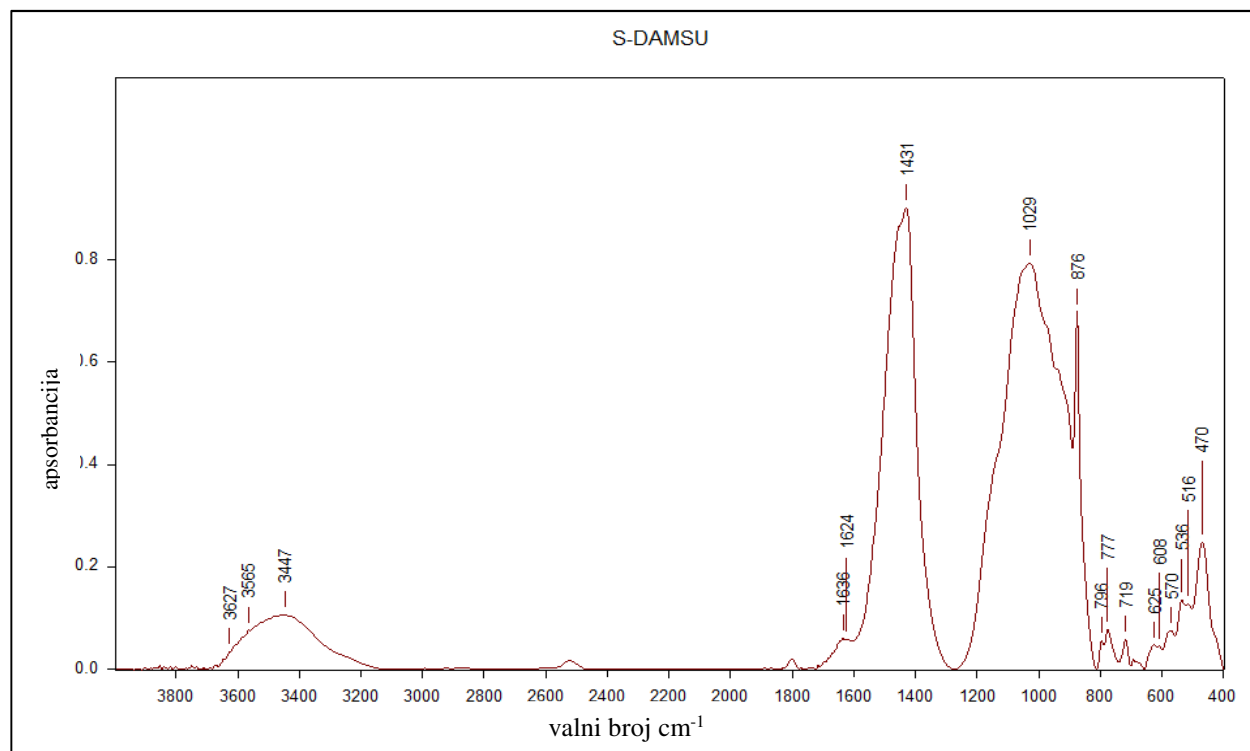
Promjene u strukturi i kemijskom sastavu utvrđene u uzorku M-DTGPR, ukazuju na to da je u tom keramičkom ulomku došlo do specifičnih post-depozicijskih promjena odnosno procesa uzrokovanih djelovanjem okoliša na keramički materijal. Moguće je i da je smjesa ili sam proces pripreme i pečenja tog ulomka (tegule iz Preka) izvorno bio drugačiji u odnosu na druge ulomke analizirane crkveničke keramike.

#### 4.2.1. Rezultati analiza metodom FT-IR

Rezultati infracrvene spektroskopije uspoređeni su s onima dobivenim metodama SEM-EDS i ICP-MS. Spektroskopija u infracrvenom dijelu spektra pruža uvid u molekularni sastav keramike.<sup>26,27</sup> Tipične apsorpcijske vrpce arheološke pečene keramike uočene su u svim ispitnim uzorcima crkveničke keramike (slike 40 i 41). Apсорpcijske vrpce kvarca vidljive su pri 1080, 1165, 512, 778 i 797  $\text{cm}^{-1}$ , a one illita / muskovita pri 1060, 1030, 480 i 460  $\text{cm}^{-1}$ . U spektrima uzoraka iz morskih nalazišta (slika 39, uzorak S-DAMSU) vidljive su vrpce kalcita s intenzivnim apsorpcijskim vrpcama pri 1420, 874 i 712  $\text{cm}^{-1}$ . Apсорpcijske vrpce uočene pri 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$  i oko 1630  $\text{cm}^{-1}$  moguće je pripisati istezanju veze H-O i savijanju veze H-O-H molekule vode, koja se nalazi u glinenim silikatima (Tablica 8).







Slike 40 i 41. FT-IR spektri uzoraka M-DTGPR i S-DAMSU

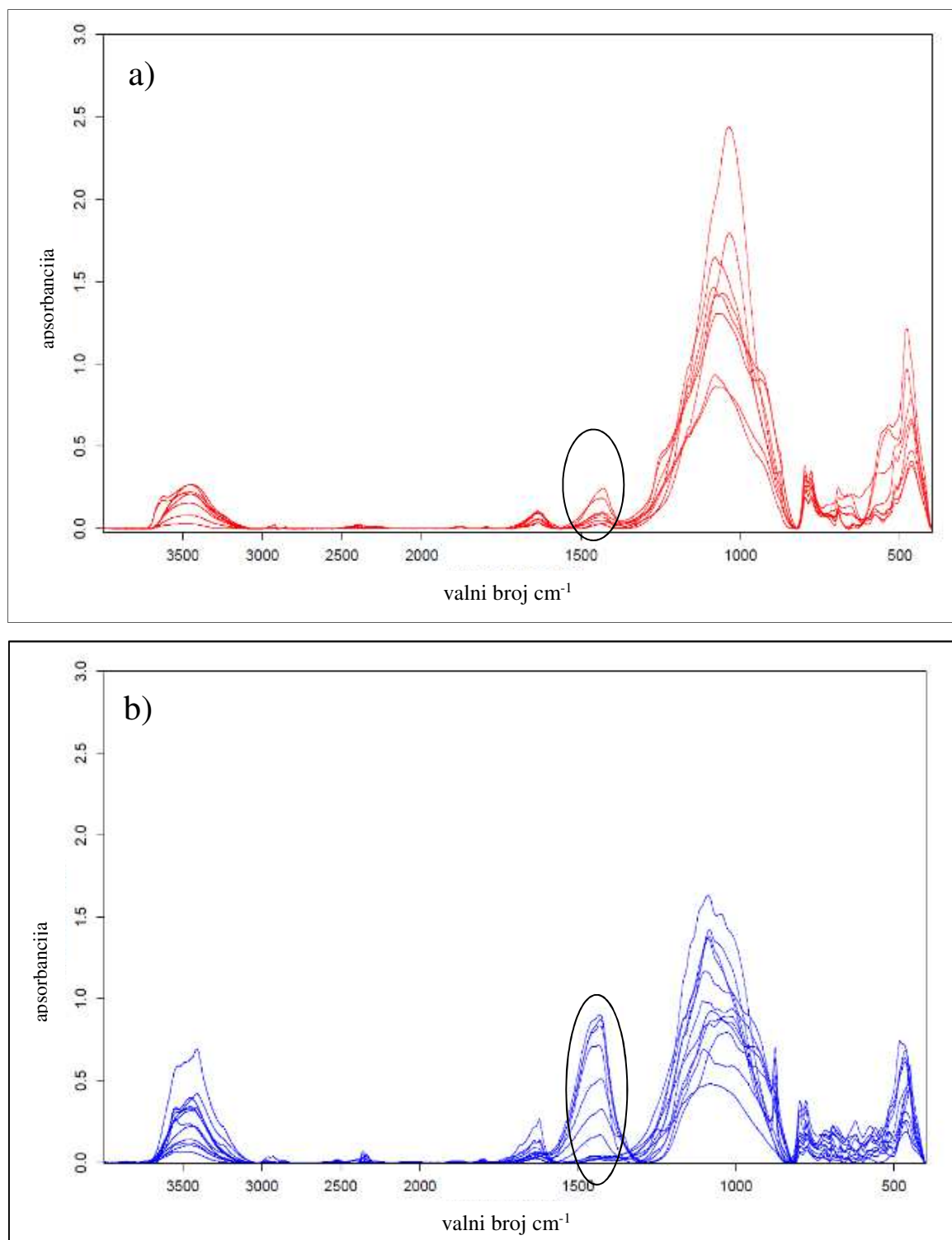
U sljedećoj su tablici prikazane asignirane vrpce u FT-IR spektrima koje se pripisuju pojavi odgovarajućih minerala u keramici.

**Tablica 8.** Asignacija najznačajnijih vibracijskih vrpca u FT-IR spektrima crikveničke keramike. <sup>28,29,62-64</sup>

Valni broj vrpce (cm <sup>-1</sup> )	Mineralna faza	Opis vibracije
1070-1082	Kvarc	Istezanje veze Si-O
695-696	Kvarc	Savijanje veze Si-O
774-789	Kvarc	Istezanje veze Si-O-Si
794-798	Kvarc	Savijanje veze Si-O
930-940	Ilit/Muskovit	Vibracije veze Al-Al-OH
530-540	Ilit/Muskovit	Deformacija savijanja veze Al-O-Si
470-480	Ilit/Muskovit	Deformacija savijanja veze Si-O-Si
1420-1450	Kalcit	Istezanje veze C-O
870-875	Kalcit	Asimetrično savijanje veze C-O
712-714	Kalcit	Simetrično savijanje veze C-O

Pri usporedbi spektara iz morskih i kopnenih nalazišta moguće je primijetiti kako u spektrima keramike iz kopnenih nalazišta prevladavaju vrpce illita / muskovita te kako je

intenzitet vrpca kalcita vrlo nizak. Intenzitet vrpce kalcita znatno je veći u spektrima uzoraka iz mora (slike 42 i 43). U spektrima morskih uzoraka vidljiv je porast intenziteta vrpce pri 1420 i 874  $\text{cm}^{-1}$  i pojava vrpce pri 713  $\text{cm}^{-1}$ , a ujedno je zabilježena manja apsorpcija vrpce kvarca pri 1080, 797 i 779  $\text{cm}^{-1}$  (slike 40 i 41).



Slike 42 i 43. FT-IR spektri uzoraka iz kopnenih (a) i morskih nalazišta (b)

Označeno područje spektra odnosi se na glavnu vibracijsku vrpce kalcita tj. istežanje veze C-O.

U skladu s rezultatima metoda ICP-MS i SEM-EDS, analiza metodom FT-IR je jednoznačno potvrdila formiranje sekundarnih agregata kalcijevog karbonata odnosno veću koncentraciju kalcita u strukturi keramike iz mora. U spektrima morskih uzoraka vidljivo je kako su vrpce vode izraženije nego u spektrima kopnenih uzoraka, a vrpce silikatnih minerala pravilnog su oblika i slabijeg intenziteta, što se isto tako može korelirati s rezultatima analize metodom ICP-MS.

Rezultati metoda SEM-EDS i FT-IR zajednički rasvjetljuju i upotpunjuju rezultate analize metodom ICP-MS. Keramika iz morskih nalazišta sadrži veće koncentracije magnezija, kalcija i natrija u odnosu na prosječni sadržaj elemenata u ulomcima iz kopnenih iskopa (tablice 4, 5a i 5b, slike 12a i 12b, slike 13, 14a i 14b). Takve vrijednosti odraz su akumulacije upravo Ca, Mg i Na u porama keramičkog materijala te formacije stabilnih faza kalcijevog karbonata i hidrotalcita što u konačnici rezultira znatno promijenjenim sastavom keramike. Istovremeno dijagrami pravokutnika (slike 12a i 12b) pokazuju manju koncentraciju silicija, što je isto tako uobičajeno za keramiku iz morskih nalazišta.<sup>28,54,55</sup> Iako metodom SEM-EDS ovu činjenicu nije bilo moguće jednoznačno i jasno utvrditi, analiza metodom FT-IR je dala konačnu potvrdu.

Strukturne promjene kao i one kemijskog sastava u vidu formacije sekundarnih faza u ulomcima keramike iz morskih iskopa, ukazuju na različite okolišne morske uvjete koji su uvelike djelovali na keramiku. Naime, u arheološkoj keramici iz laguna, precipitacija pirita ukazuje na proces redukcije željezovih iona u  $Fe^{2+}$  uzrokovan utjecajem anaerobnih bakterija u alkalnim uvjetima. Ovaj proces događa se isključivo u keramičkim ulomcima koji su prekriveni sedimentom na morskome dnu.<sup>51,52</sup> Utvrđeno je da je u sedimentima koje sadrže organsku tvar, metabolička aktivnost *desulfuvio* i streptokoknih bakterija u stanju izmijeniti omjer iona  $Fe^{2+}$  /  $HS^-$ . Bakterije konvertiraju ione sulfata u sumporovodičnu kiselinu, koja zatim reagira s otopljenim i reduciranim ionima željeza iz minerala hematita koji je prirodno prisutan u keramici.<sup>51,53,56,57</sup> Kinetika formacije pirita proces je koji značajno ovisi o okolišnim uvjetima. Kristalizacija euhedralnih kristala tog minerala objašnjena je mehanizmom koji implicira najprije formiranje minerala mackinavita, nestabilnog željezovog mono-sulfida, i moguće greigita formule  $Fe_3S_4$  iz kojih se na koncu stvara pirit.<sup>51</sup> Navedeni se procesi obično odvijaju u porama keramike koje se nalaze pri površini stjenke posude i mogu prouzročiti promjene boje keramike.<sup>51,52</sup> U ovom istraživanju ti su procesi primijećeni kod amfore S-DZT1 (slika 8). Gips u uzorku S-DZT1, koji je potvrđen metodama EDS i

FT-IR (slike 32 i 42), ukazuje na fizikalno-kemijske promjene okoliša u kojem se taj ulomak nalazio. Pretpostavlja se oksidacija prethodno formiranog pirita zbog stupnjeva drenaže i oksidacije morskog mulja u čijem je kontaktu spomenuti ulomak keramike bio pronađen.<sup>51,52</sup> Drugim riječima, moguće je pretpostaviti da je ulomak amfore S-DZT1 neko vrijeme bio prekriven morskim muljem, a dio vremena je proveo u izravnom kontaktu s morskom vodom. S druge strane, izostanak pirita i drugih mineralnih faza koje se formiraju u moru u anoksičnim uvjetima, ukazuje na to da su svi ostali ispitani ulomci crikveničke keramike većinu vremena na morskom dnu proveli u kontaktu s morskom vodom u gibanju, što je pak rezultiralo taloženjem kalcita i hidrotalcita kao i očuvanjem njihove originalne boje.<sup>51,52</sup>

Što se tiče ulomaka iz kopnenih nalazišta, usporedba rezultata metoda FT-IR i ICP-MS pokazuje kako oni sadrže mali udio kalcijevog karbonata ( $\text{CaO} \sim 4 \text{ w} / \%$ ). Ovaj podatak ukazuje na to da je keramika proizvedena u crikveničkoj radionici izvorno sadržavala nizak udio kalcita.

U vidu boljeg razumijevanja promjena do kojih dolazi u arheološkoj keramici nakon njene uporabe i izlaganja različitim okolišnim uvjetima, naročito u tlu, valja razmotriti koncentracije ostalih kemijskih elemenata koji su u tom smislu značajni.

Razina koncentracije fosfora često se smatra pokazateljem stupnja kontaminacije arheološke keramike iz zemljanih iskopa.<sup>25,58-60</sup> Pretpostavljeno je da udio fosfora od približno  $0,2 \text{ w} / \%$  implicira nisku odnosno zanemaru stopu post-depozicijske kontaminacije arheološke keramike.<sup>59</sup> Udjeli fosfora u ispitanim ulomcima crikveničke keramike relativno su mali u svim ispitanim uzorcima ( $\sim 0,19 \text{ w} / \%$ ) iako su u onim iz kopnenih iskopa ( $\sim 0,22 \text{ w} / \%$ ) nešto veći od udjela u uzorcima iz morskih iskopa ( $\sim 0,15 \text{ w} / \%$ ). Dodatno, s obzirom na to da koncentracija  $\text{P}_2\text{O}_5$  u tlu i glini rijetko kada prelazi  $0,5 \text{ w} / \%$ <sup>61</sup>, a sukladno podacima iz literature, koncentracije fosfora poput onih zabilježenih u crikveničkoj keramici ukazivali bi na zanemaru razinu post-depozicijske kontaminacije crikveničke keramike.<sup>56,59,61</sup> U tom slučaju mogao bi se izvesti zaključak kako je riječ o keramici koja nije znatno izmijenjena u odnosu na njen izvorni kemijski sastav. Međutim, na temelju do sada izloženih rezultata ispitivanja crikveničke keramike, ovakav se zaključak ne može smatrati ispravnim. Naime, uzorci iz različitih kopnenih nalazišta poput M-LOG3, M-DAMASS i M-DTGPR, pokazuju znatne razlike u kemijskom sastavu za brojne glavne elemente poput  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  kao i za određene elemente u tragovima poput Cs, Rb, Zr, Sr, Ba i Cu a istovremeno pokazuju vrlo slične koncentracije fosfora, odnosno  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Tablica 9).

**Tablica 9.** Sadržaj odabranih elemenata i oksida u pojedinim uzorcima iz zemljanih iskopa.

Uzorak	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO,	Na <sub>2</sub> O	CaO	Cs	Rb	Zr	Ba	Cu
			<i>w / %</i>					<i>μg / g</i>		
M-LOG3	<b>0,28</b>	7,9	0,83	0,47	1,19	6,1	95,5	216,3	455	30,9
M-DAMASS	<b>0,24</b>	12,22	2,17	0,85	4,58	5,1	138,7	194,7	347	61,9
M-DTGPR	<b>0,17</b>	7,69	3,1	1,05	7,5	4,4	129,3	159,3	278	26,4
M-LAMG1	<b>0,18</b>	7,83	1,61	0,72	3,88	7	116	200,9	393	31,9
S-DZT1	<b>0,13</b>	10,88	1,8	1,27	3,47	7,3	119	200,5	305	70,1

U izloženim je podacima vidljivo kako se i uzorci iz istog nalazišta, M-LOG3 i M-LAMNT1, jednakomjerno međusobno razlikuju u koncentraciji fosfora kao i u koncentraciji ostalih elemenata. Ovo upućuje na zaključak da je u tim uzorcima post-depozicijska kontaminacija ograničena. Međutim, koncentracija CaO i MgO upravo se u tim uzorcima bitno razlikuje. Magnezij i kalcij elementi su do čije akumulacije ili ispiranja dolazi i u keramici zakopanom u tlu, a ne samo onoj u moru.<sup>53,58,59,65</sup> Procesi ovise o fizikalno-kemijskim uvjetima tla, sastavu keramike i drugih faktora poput vrijednosti pH, vlage i temperaturnih ciklusa.<sup>58,59,65</sup> Nadalje, koncentracija P, kao ni Ca i Mg, u desaliniziranim uzorcima ne razlikuje se bitno od onih iz morskih nalazišta (uzorak S-DZT1), što bi pak dovelo do zaključka kako je riječ o uzorcima koji uopće nisu bili izloženi djelovanjem mora. Iz dijagrama faktorskog opterećenja (slika 14b) vidljivo je kako su desalinizirani uzorci najviše okarakteriziranim opterećenjima Ni, U i K, odnosno elemenata čiju je prisutnost moguće više povezati s okolišem, a manje kao posljedicu desalinizacije. U tom smislu može se raspraviti sastav uzorka M-DTGPR i njegov položaj unutar rezultata analize glavnih komponenti kao i hijerarhijske analize klastera (slike 13 i 14a). Naime, analiza SEM-EDS pokazala je kako taj uzorak ima drugačiju strukturu od ostalih kopnenih keramičkih nalaza, koju karakterizira blaga degradacija strukture minerala te pojava kalcijevog fluorida. Kako je taj mineral zabilježen isključivo u tom jednom uzorku, njegovo porijeklo ostaje otvoreno pitanje. Uzorak M-DTGPR je preuzet s tegule pronađene na kopnenom lokalitetu na otoku Ugljanu, za koji podatci o okolišu u kojem je pronađen, nažalost nisu dostupni. Također sa strane arheologa koji su ga pronašli nema zabilježenih posebnosti nalazišta. Sadržaji Ca i Mg, kao pokazatelji post-depozicijskih promjena, znatno su veći u



usporedbi s ostalim uzorcima iz kopnenih nalaza. Promjenjeni kemijski sastav tog uzorka posljedica je uvjeta u tlu s kojim je bio u doticaju.

Uzorak keramičkog lonca iz crikveničkog nalazišta oznake M-LOG3 najviše se razlikuje od ostalih uzoraka iz istog nalazišta i to po većoj koncentraciji  $P_2O_5$ , Pb i Ba te manjoj koncentraciji MgO, CaO i Rb. Koncentracije  $P_2O_5$ , Pb i Ba određene za ovaj uzorak ekstremi su u čitavom setu podataka (tablice 4, 5a i 5b). I ovaj podatak govori u prilog tome da ulomak keramike proizveden u istoj radionici, s istom sirovinom i tehnologijom obrade te pronađen na istoj lokaciji, kao i mnogi drugi ulomci, može odražavati različite post-depozicijske promjene. Elementi po kojima se uzorak M-LOG najviše razlikuje od ostalih iz crikveničkog nalazišta, su oni koji se smatraju pokazateljima nastanka sekundarnih minerala i pokazateljima post-depozicijskih promjena keramike iz zemljanih iskopa.<sup>25,51,53,58,59,67</sup> Objašnjenje povećane koncentracije Pb u uzorku M-LOG3 (26,6  $\mu\text{g/g}$  u usporedbi s prosjekom koncentracije uzoraka iz kopnenih iskopa: 16,51  $\mu\text{g/g}$ ) ostaje za sada otvoreno pitanje. Kako bi se objasnila relativno visoka koncentracija fosfora u istom uzorku moguće je iznijeti pretpostavku o eventualnoj kontaminaciji tokom same uporabe posude, ukoliko je posuda bila u doticaju s tvarima bogatim fosforom poput mlijeka ili produkata od životinjskih kostiju<sup>25,58</sup> ili je proizvedena s fosforom obogaćenim sirovinama, što je uistinu najmanje vjerojatno.<sup>25</sup>

Izneseni podaci jasno sugeriraju kako post-depozicijske promjene u arheološkoj keramici uvelike ovise o okolišu u kojem se keramika nalazila nakon uporabe kao i o promjenama koje su se odvijale u okolišu tijekom dugih razdoblja. Drugim riječima, trenutni sastav arheološke keramike može znatno odstupati od onog izvornog, što neizbježno onemogućuje mnoge druge procjene poput one o temperaturi pečenja ili sastavu sirovina. Nadalje, utvrđeno je kako se u istraživanjima arheološke keramike i njenog porijekla temeljem usporedbe kemijskog sastava, zaključci i procjene o niskoj ili zanemarivoj stopi post-depozicijskih promjena izvornog sastava keramike, ne bi smjeli donositi praćenjem promjena koncentracije fosfora ili nekolicine elemenata. Procjene o stupnju kontaminiranosti iskopane keramike poželjno je davati uzimajući u obzir sve elemente, odnosno međusobno uspoređujući sve raspoložive podatke kemijskog sastava za određenu seriju uzoraka: Također, bitno je povezati te podatke s lokacijama pojedinih arheoloških iskopa i eventualnih postupaka koji su uslijedili nakon iskopa. S obzirom na navedeno, moguće je raspraviti rezultate svih ispitivanja uzorka S-DTGLOP, ulomka tegule s pečatom, čiji sastav ukazuje na to da je vrlo vjerojatno bio podvrgnut postupku desalinizacije, kao izgledno i uzorak S-DAMSIB.

Zanemarivanje post-depozicijskih procesa koji su u stanju znatno izmijeniti izvorni sastav keramike lako može dovesti do pogrešne interpretacije kemometrijske obrade rezultata analitičkih metoda i procjena o porijeklu i ishodištu keramičkih predmeta. Za ispitanu crikveničku antičku keramiku arheolozi su utvrdili isto ishodište i isto razdoblje proizvodnje. Na pronalazak ulomaka na kopnu i u moru diljem jadranske obale moguće je gledati kao na stoljetni eksperiment iz kojeg se crpe informacije o promjenama i konačnom sastavu keramike. Rezultati izneseni u ovom radu jasno ukazuju na to kako postoji generički obrazac djelovanja post-depozicijskih mehanizama uzrokovanih okolišnim uvjetima i postupcima desalinizacije. Obzirom da procesi nisu u potpunosti definirani, u arheološkim uzorcima je moguće utvrditi i formiranje ostalih sekundarnih minerala. U keramici iz kopnenih nalazišta crikveničke antičke keramike utvrđena je dakle pretežito akumulacija kalcija, ali i njegovo djelomično ispiranje. Ova pojava u konačnici ukazuje na jakost utjecaja okolišnih uvjeta čak i u unutar istog nalazišta. Stoga je moguće pretpostaviti kako niti mikro-okolišni uvjeti u moru i tlu nisu zanemarivi, kako je to utvrđeno za uzorke S-DZT1 te S-DTZ2 i S-DTZ3 odnosno uzorak M-LOG3 u usporedbi s uzorcima M-LAMNT1, M-LAMNT2, M-LTGPC, M-LAMG1.

### 4.3. Referentna grupa crikveničke keramike

Arheološko istraživanje crikveničkog nalazišta proizvodnog kompleksa i keramičkog materijala vrlo je značajno i u širem kontekstu. Istražena crikvenička keramika ima sve atribute za definiranje tzv. *referentne grupe*. Referentnom grupom keramike s određenog nalazišta smatra se ona keramika za koju je dokumentiranim arheološkim istraživanjem potvrđeno porijeklo te je potvrđeno i istraženo proizvodno ishodište sa svim potrebnim elementima u koje se ubrajaju lokalna sirovina, peći i ostale proizvodne instalacije.<sup>25,47</sup> S obzirom na to da u svijetu nema mnogo sačuvanih kompleksa s gliništima u blizini, poput onog crikveničkog, može se zaključiti da referentnih grupa keramike ima vrlo malo. Ovdje valja napomenuti da istraživački potencijal skupine arheoloških keramičkih nalaza nije moguće razmotriti u pojedinačnim istraživanjima budući da arheološki materijal iz Crikvenice iziskuje opsežniju obradu kroz buduća istraživanja naprednim analitičkim i kemometrijskim metodama.

U ovom je istraživanju utvrđeno kako ulomci keramičkih posuda iz iskopa proizvodnog kompleksa crikveničke antičke radionice, odnosno uzorci s oznakom L-, primjerice M-LAMNT1, M-LAMNT2, M-LTGPC, M-LAMG1 i M-LOG3, predstavljaju ulomke s

međusobno najbližijim sastavom. U budućim istraživanjima može ih se smatrati referentnom grupom antičke keramike iz crikveničke radionice antičkog lokaliteta *Ad Turres*.

#### 4.3.1. Minimalno promjenjivi elementni sastav crikveničke referentne grupe

Homogenost kemijskog sastava crikveničke referentne grupe, kao i kod većine analiziranih skupina ulomaka keramike i gline<sup>66,84</sup>, najizraženija je za određene lantanoide, posebice za elemente Ho, Ce, La, Lu, Tb, Gd, Eu i Sm (tablice 4, 5a i 5b). Razmatrajući udjele spomenutih elemenata za cjelokupni set podataka, vidljivo je kako su upravo ovi elementi oni najmanje podložni varijacijama u koncentraciji. Ova činjenica potvrđena je za sve ispitane uzorke, kako one iz kopnenih, tako i uzorke iz morskih iskopa. Također i promjene koncentracije vanadija pokazuju manju varijabilnost unutar skupine svih ispitivanih uzoraka. U budućim studijama porijekla i klasifikacije uzoraka, sadržaj navednih elemenata predstavlja prioritet za analize. Pomoću određivanja njihovih koncentracija moguće je pretpostaviti moguće zajedničko porijeklo uzoraka te procijeniti mogući utjecaj post-depozicijskih promjena.

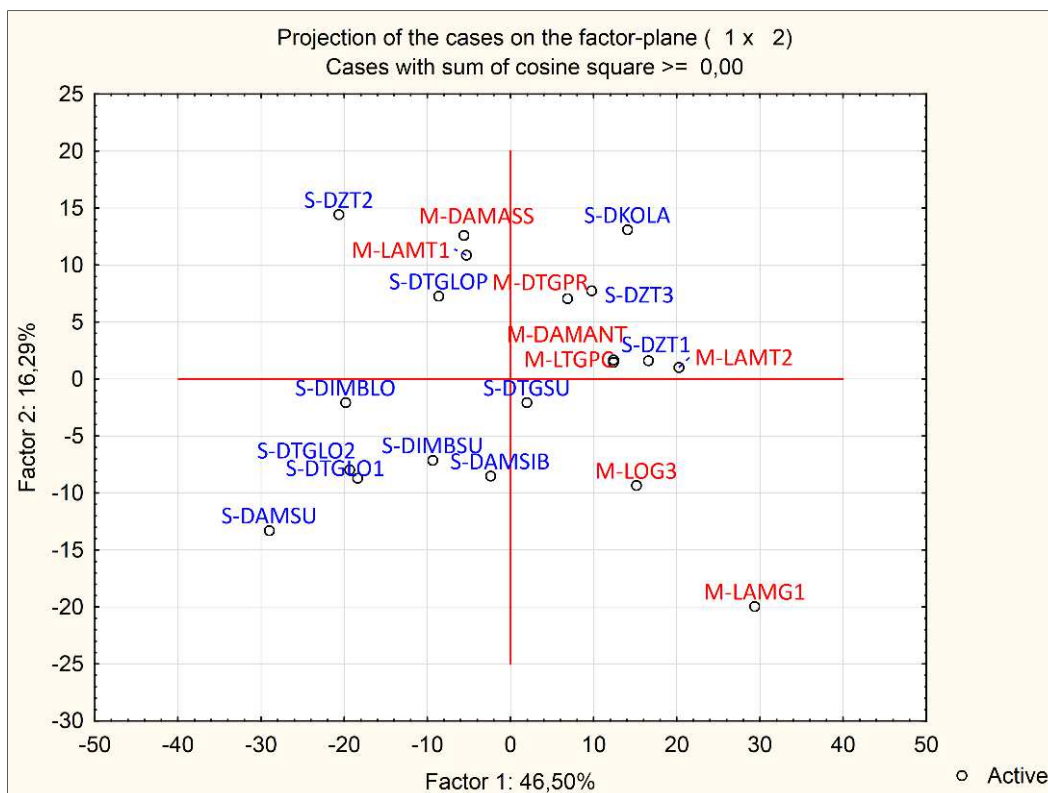
### 4.4. FT-IR spektroskopija kao metoda probira pri klasifikaciji crikveničke antičke keramike

Primjenjivost infracrvene spektroskopije pri klasifikaciji arheoloških uzoraka keramike istražuje se duži niz godina.<sup>23-25,28-29,69-78</sup> Iako je ova analitička metoda usmjerena prvenstveno na analizu organskih tvari, njena primjena za karakterizaciju anorganskih materijala nalazi prednost u mnogim poljima znanosti o materijalima. U novijoj instrumentaciji kontinuirano se povećava razlučivost, preciznost i analitičke značajke FT-IR spektrometra i FT-IR mikroskopa.<sup>36,80</sup>

Infracrveni spektri uzoraka keramike, osim što daju informacije o molekulskom sastavu, mogu se obrađivati i koristiti kao set podataka za multivarijatnu analizu.<sup>28,30,80,81</sup> U tu je svrhu moguće odabrati željena područja FT-IR spektra, dok je ostala moguće izostaviti i na taj način izuzeti iz analize šumove ili vrpce čija asignacija nije potrebna.

Nakon obrade i asignacije vibracijskih vrpce snimljenih FT-IR spektara, za potrebe provedbe PCA analize, odabrano je područje spektra između 1500 i 400  $\text{cm}^{-1}$  kako bi se u analizu uključile sve vrpce kalcijevog karbonata i silikata, a izostavile eventualne smetnje i šumovi koji mogu odražavati prisustvo vlage ili atmosferskog  $\text{CO}_2$ . Također su u set podataka

uključene apsorpcijske vrpce iz područja spektra od 4000 do 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Odabrane vrijednosti valnih brojeva transponirane su u tablice čime je dobivena matrica od 569 varijabli za 20 uzoraka, kojom je provedena PCA metoda. Rezultati analize prikazani su na lici 44 i u tablici 10.



Slika 44. Klasifikacija uzoraka analizom glavnih komponenti (PCA). Dijagram pogodaka u sustavu prve dvije glavne komponente PC1 i PC2

Tablica 10. Svojtvene vrijednosti korelacijske matrice PCA analize

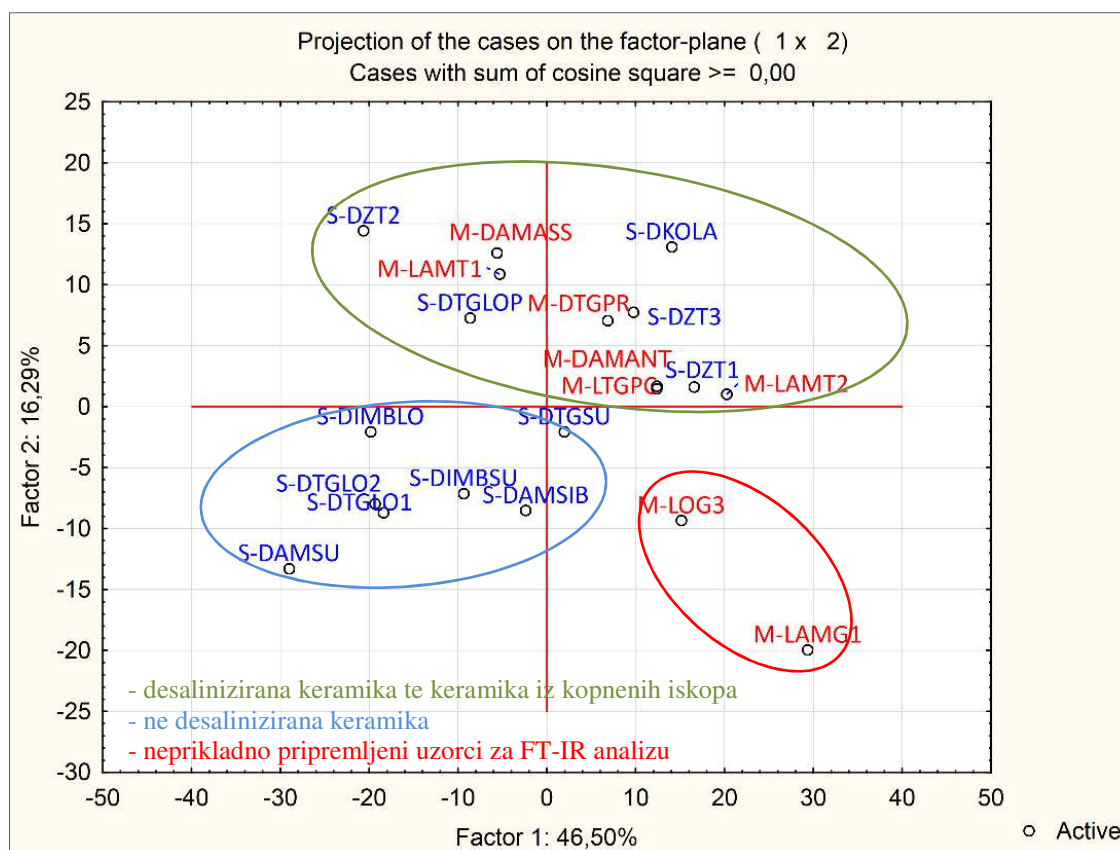
Broj PC	Svojtvena vrijednost	Ukupna varijanca %	Kumulativni Eigenvalue	Kumulativna varijanca %
1	264,5950	46,50176	264,5950	46,5018
2	92,6753	16,28741	357,2704	62,7892
3	73,3746	12,89536	430,6450	75,6845
4	57,1889	10,05076	487,8339	85,7353
5	34,1885	6,00852	522,0223	91,7438

Prve dvije glavne komponente objašnjavaju 62,78 % ukupne varijance sustava dok prvih pet glavnih komponenti objašnjava 91,74 % ukupne varijance. Veliki broj varijabli (569 vrijednosti valnog broja za pojedinih uzorak) onemogućuje izravno čitanje dijagrama faktorskih

opterećenja koji je putem softvera pregledan zumiranjem u pojedina područja. Negativne vrijednosti u dijagramu glavnih komponenti okarakterizirane su opterećenjima vrpce oko 1420 i 875  $\text{cm}^{-1}$ , a koji se odnose na vibracijske frekvencije kalcita. U tom dijelu nalaze se upravo oni uzorci s najvišom koncentracijom kalcita, odnosno ne-desalinizirani ulomci iz morskih iskopa.

Uzorci iz kopnenih nalazišta okarakterizirani su pozitivnim vrijednostima u dijagramu PCA odnosno vibracijskim frekvencijama silikata između 1100 i 900  $\text{cm}^{-1}$ . Metoda PCA, koja se temeljila na matrici rezultata iz FT-IR spektara, nije polučila jasnu podjelu kao PCA provedena na temelju rezultata ICP-MS. Unatoč tome uočena je podjela na ne-desalinizirane, desalinizirane i kopnene nalaze. Provedena analiza glavnih komponenti odražava post-depozicijske promjene crkveničke keramike. Položaj uzoraka M-LAMG1 i M-LOG3 unutar dijagrama pogodaka moguće je objasniti malim pomakom glavne vibracijske frekvencije silikata čija je vrijednost za te uzorke pri 1036  $\text{cm}^{-1}$ , dok u ostalim kopnenim uzorcima ona ima svoj maksimum između 1080-1060  $\text{cm}^{-1}$ . Navedeno opažanje može se objasniti time da su upravo uzorci M-LAMG1 i M-LOG3 jedini u čitavoj seriji ispitivanih uzoraka strojno samljeveni za potrebe ostalih analiza koje su prethodile FT-IR spektroskopiji. Naime, oba su uzorka pristigla na analizu u obliku vrlo finog praha (tablica 3). Poznato je kako na apsorbanciju tvari u smjesi s KBr utječe razlika indeksa loma samog KBr i tvari koja je umiješana. Ukoliko je ta razlika velika, apsorpcijske vrpce pokazuju anomalne disperzije, asimetriju ili pomak, što se naziva Christiansenovim efektom.<sup>80</sup> Takve se smetnje kod analize minerala mogu izbjeći prikladnom pripremom uzorka, to jest mljevenjem samog uzorka, koje ne smije biti ni predugo ni prejako.<sup>82,83</sup> Osim samog načina pripreme tih dvaju uzorka strojnim mljevenjem, upitno je i samo uzorkovanje promatranih keramičkih ulomaka. Nije prethodno poznato koji su dijelovi posude samljeveni to jest je li usitnjena čitava stjenka posude ili samo neki njen dio. Na svim je ostalim ulomcima uzorkovanje obavljeno odmah ispod izložene površine vanjske stjenke posude, međutim za uzorke M-LAMG1 i M-LOG3 taj podatak nije dostupan. S obzirom na pomak vrpce silikata koji je uočen samo kod tih dvaju uzorka, utemeljeno je pretpostaviti kako su uzorkovanje, a i sama prethodna priprema uzorka mogli utjecati na spomenuti pomak.

Ukoliko se dijagram pogodaka u sustavu prve dvije glavne komponente PC1 i PC2 (slika 44) razmotri s upravo izloženim objašnjenjem, primjećuje se kako se raspodjela uzoraka između pozitivnih i negativnih vrijednosti druge komponente može interpretirati desalinizacijom (slika 45).



Slika 45. Interpretacija klasifikacije uzoraka analizom glavnih komponenti (PCA). Dijagram pogodaka u sustavu prve dvije glavne komponente PC1 i PC2

Interpretacija analize glavnih komponenti na temelju FT-IR vrijednosti, ukazuje na to da je ova metoda prikladna za prvi probir uzoraka crkveničke keramike i može se primijeniti u budućim istraživanjima. Za razliku od metoda ICP-MS, XRD i SEM-EDS, FT-IR spektroskopija je relativno jeftina, ne iziskuje veliku količinu uzorka i u kratkom vremenu može polučiti velik broj informacija o sastavu i klasifikaciji arheološke keramike.

## § 5. ZAKLJUČAK

- Antička crikvenička radionička i distribuirana keramika imaju isto ishodište, ali pokazuju vrlo različite i izražene post-depozicijske promjene. Promjene se odražavaju u promijenjenom kemijskom sastavu i onemogućuju izravnu klasifikaciju. Stoga je na setu ispitivanih uzoraka nužna primjena kemometrijskih metoda.
- Primjena univarijatnih i multivarijatnih metoda na rezultatima analize metodom ICP-MS jasno je pokazala razlike u sastavu pojedinih klastera i podklastera uzoraka keramike, a interpretacija istih dovela je do jasnih i jednoznačnih zaključaka o razlozima uočenih podjela.
- Analitička određivanja sastava metodama ICP-MS, SEM-EDS i FT-IR pružaju uvid u mehanizme nastajanja sekundarnih minerala kao posljedicu odlaganja keramike u različiti okoliš, odnosno u moru i u tlu.
- U kemijskom sastavu keramike prepoznat je općeniti obrazac promjena sastava za uzorke iz morskih i kopnenih iskopa. Djelovanje morske vode, anoksičnog morskog sedimenta i desalinizacije prepoznati su i karakterizirani multi-analitičkim pristupom.
- Utvrđeno je kako nije dovoljno, a ni ispravno smatrati isključivo koncentraciju fosfora pokazateljem post-depozicijskih promjena u arheološkoj keramici, nego je potrebno najprije razmotriti okolišne uvjete nalazišta kao i tretmane keramike koji su mogli uslijediti nakon njenog pronalaska.
- Uspostavljena je referentna grupa crikveničke keramike koja predstavlja skupinu međusobno najbližijih ulomaka s istim ishodištem i sličnim kemijskim sastavom.
- Identificirani su kemijski elementi čija je koncentracija najmanje podložna promjenama zbog utjecaja okoliša u kojem su keramičke posude deponirane nakon uporabe.
- Statistička metoda PCA primijenjena na rezultatima iz FT-IR spektara uzoraka pokazala se kao vrlo koristan alat za prethodnu selekciju keramike prema sastavu i mogućim post-depozicijskim promjenama.
- Predstavljeni rezultati su jasno ukazali kako je za klasifikaciju arheološke keramike potrebno najprije prikupiti dovoljno informacija o okolišnim uvjetima nalazišta i prethodnoj obradi kao što je desalinizacija.

- S obzirom na to da su u ovom radu definirane spomenute promjene te njihov odraz na sadašnji kemijski sastav kao i metode kojima je iste moguće istražiti, klasifikacija keramike iz najvećeg i najrazvijenijeg proizvodnog kompleksa antičke keramike na području Republike Hrvatske bit će znatno olakšana u budućim istraživanjima.



## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra, M. Ugarković, Eastern Adriatic Hellenistic and Roman pottery and ceramics production sites, in G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra (eds) Pottery Production, Landscape and Economy of Roman Dalmatia. *Interdisciplinary approaches, Archaeopress Roman Archaeology 47*, Archaeopress, Oxford (2018) 1–6.
2. G. Lipovac Vrkljan, I. Valent, A. Konestra, I. Ožanić Roguljić, Antički proizvodni keramičarski kompleks u Crikvenici – zaključna istraživanja 2015. godine / Roman pottery production complex in Crikvenica – *conclusive research in 2015*, *Annales Instituti Archaeologici*, XII (2016) 144–151.
3. G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra, Potter's tools from the workshop of Sextus Metilius Maximus (Crikvenica, Croatia): an approach to the reconstruction of the production technology, *Rei Cretariae Romanae Fautorum Acta* **45** (2018) 603–610.
4. Konestra, G. Lipovac Vrkljan, Pottery workshops in the coastal area of Roman Dalmatia: landscape, spatial organization, ownership, in M. Janežič, B. Nadbath, T. Mulh, I. Žižek (eds) Nova otkritja med Alpami in Črnim morjem. Rezultati raziskav rimskodobnih najdišč v obdobju med leti 2005 in 2015., *Zbornik 1. Mednarodnega arheološkega simpozija*, Ptuj, 8. In 9. Oktober 2015, in memoriam Iva Mikl Curk, Monografije CPA 6, Ljubljana, 127–143.
5. Ožanić Roguljić, Pottery from the workshop of Sextus Metilius Maximus (Crikvenica-Igralište/Ad Turres, Northern Dalmatia), *Rei Cretariae Romanae Fautorum Acta* **42** (2012) 125-132.
6. G. Lipovac Vrkljan, Lokalna keramičarska radionica Seksta Metilija Maksima u Crikvenici – Crikveničke amfore ravnog dna, in G. Lipovac Vrkljan, I. Radić Rossi, B. Šiljeg Rimske keramičarske i staklarske radionice. Proizvodnja i trgovina na jadranskom prostoru. *Zbornik 1. međunarodnog arheološkog kolokvija / Roman Ceramic and Glass Manufactures. Production and Trade in the Adriatic Region. Proceedings of the 1st International Archaeological Colloquium*, Crikvenica 23-24.10.2008., Crikvenica (2011) 3–19.

7. G. Lipovac Vrkljan, Tipologija lokalne proizvodnje amfora crikveničke radionice, in G. Lipovac Vrkljan, B. Šiljeg, I. Ožanić Roguljić, A. Konestra (eds) Rimske keramičarske i staklarske radionice. *Proizvodnja i trgovina na jadranskom prostoru. Zbornik II. međunarodnog arheološkog kolokvija / Roman Ceramic and Glass Manufactures. Production and Trade in the Adriatic Region. Proceedings of the 2nd International Archaeological Colloquium*, Crikvenica 4-5. 11.2014, Crikvenica, Zagreb (2017) 185–197.
8. G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra, Crikvenička riblja amfora - indikator proizvodnje/trgovine ribljim prerađevinama? in G. Lipovac Vrkljan, I. Radić Rossi, A. Konestra (eds) *AdriAmphorae, Amfore kao izvor za rekonstrukciju gospodarskoga razvoja jadranske regije u antici: lokalna proizvodnja / Amphorae as a resource for the reconstruction of economic development in the Adriatic region in Antiquity: local production, Proceedings of the workshop, Zagreb, 21st April 2016, Institute of archaeology, Zagreb (2017)*, 48–63. [http://red.iarh.hr/wp-content/uploads/2015/06/Adriamphorae\\_radovi-s-okruglog-stola-2017.pdf](http://red.iarh.hr/wp-content/uploads/2015/06/Adriamphorae_radovi-s-okruglog-stola-2017.pdf)
9. G. Lipovac Vrkljan, I. Ožanić Roguljić, Distribucija crikveničke keramike kao prilog poznavanju rimskog gospodarstva, *Senjski zbornik*, **40** (2013) 255–270.
10. D. Romanović, Flat-bottomed amphorae of the Crikvenica type from the Roman port in Zaton near Zadar, in G. Lipovac Vrkljan, B. Šiljeg, I. Ožanić Roguljić, A. Konestra (eds) *Roman Ceramic and Glass Manufactures. Production and Trade in the Adriatic Region. Proceedings of the 2nd International Archaeological Colloquium*, Crikvenica 4-5. 11. 2014, Crikvenica, Zagreb (2017) 387–407.
11. I. Borzić, M. Čelhar, G. Zaro, V. Glavaš, New finds of Crikvenica 1-type amphorae in the area of southern Liburnia, in G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra (eds) *Pottery Production, Landscape and Economy of Roman Dalmatia. Interdisciplinary approaches, Archaeopress Roman Archaeology* **47**, Archaeopress, Oxford (2018) 50–57.
12. I. Ožanić Roguljić, Posude s perforiranom rešetkom iz Crikvenice /Vessels with perforated grids from Crikvenica, in G. Lipovac, B. Šiljeg, I. Ožanić Roguljić, A. Konestra (eds) Rimske keramičarske i staklarske radionice. *Proizvodnja i trgovina na jadranskom prostoru. Zbornik II. međunarodnog arheološkog kolokvija / Roman Ceramic and Glass Manufactures. Production and Trade in the Adriatic Region.*

- Proceedings of the 2nd International Archaeological Colloquium*, Crikvenica 28 – 29. 10. .2011, Crikvenica, Zagreb (2014), 279 – 281.
13. I. Ožanić Roguljić, Proizvodi keramičarske radionice: keramičko posuđe, in A. Konestra, T. Rosić (eds.), *845°C / Ad Turres*, Crikvenica (2016), 59-64.
  14. G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra, Approaching the roman economy of Province Dalmatia through pottery production – the Liburnia case study, in G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra (ur) *Pottery Production, Landscape and Economy of Roman Dalmatia. Interdisciplinary approaches*, Archaeopress Roman Archaeology 47, Archaeopress, Oxford (2018) 14–37
  15. A. Grizelj, Mineralogical analyses of Roman pottery from Dalmatian workshops and potential clay sources, in G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra (ur) *Pottery Production, Landscape and Economy of Roman Dalmatia. Interdisciplinary approaches*, Archaeopress Roman Archaeology 47, Archaeopress, Oxford (2018) 113-120.
  16. T. Zubin Ferri, Archaeometric characterisation of pottery and ceramics from Dalmatian Roman pottery workshops and possible clay raw material by multivariate statistical analysis, in G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra (ed.), *Pottery Production, Landscape and Economy of Roman Dalmatia. Interdisciplinary approaches*, Archaeopress Roman Archaeology 47, Archaeopress, Oxford (2018) 107-112.
  17. F. Laubenheimer, La production des amphores en Gaule Narbonnaise. Annales littéraires de l'Université de Besançon, Centre de Recherche d'Histoire Ancienne, Volume 66, *Les Belles Lettres*, Paris (1985).
  18. J. Vuković, Keramičke studije i arheometrija: između analiza i prirodnih nauka i arheološke interpretacije, *Etnoantropološki problemi*, Vol. 12, 2017, 683-701.
  19. A. O. Shepard, *Ceramics for the Archaeologist*, Carnegie Institution of Washington, 1956, str. 95-305.
  20. H.-M. Kuss, U. Telgheder, N. Bader, B. Zimmermann, Modern analytical chemistry in archaeology and art: An overview, *Science and its Applications*, 5, 2017, 45-48.
  21. I. Minoglav, Keramika u arheologiji – Lončarstvo vučedolske kulture na vinkovačkom području, *Acta Musei Cibalensis* 7, Gradski muzej Vinkovci, Filozofski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
  22. P. Vandiver, The role of materials research in ceramics and archaeology, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 373–851.

23. M. Pollard, C. Batt, B. Stern, S.M.M. Young, *Analytical chemistry in archaeology*, Cambridge University Press, 2007.
24. S. Shennan, *Quantifying Archaeology*. Edinburgh University Press, 2008.
25. M. Maggetti, Chemical analysis of Ancient Ceramics: What for? *Chimia* **55** (2001) 923-930.
26. G.E. De Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery, *J. Cult. Herit.* **3** (2002) 177-186.
27. J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* **31** (2003) 1-10.
28. L. Medeghini, S. Mignardi, C. De Vito, A. M. Conte, Evaluation of a FTIR data pretreatment method for Principal Component Analysis applied to archaeological ceramics, *Microchem. J.* **125** (2016) 224-229.
29. G.E. De Benedetto, B. Fabbri, S. Gualtieri, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, FTIR-chemometric tools as aids for data reduction and classification of pre-Roman ceramics, *J. Cult. Herit.* **6** (2005) 205-211.
30. E. Marengo, M. Aceto, E. Robotti, M. C. Liparota, M. Bobba, G. Panto, Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP-MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools, *Anal. Chim. Acta* **537** (2005) 359-375.
31. C. Papachristodoulou, A. Oikonomou, K. Ioannides, K. Gravani, A study of ancient pottery by means of X-rays fluorescence spectroscopy, multivariate statistics and mineralogical analysis, *Anal. Chim. Acta* **573-574** (2006) 347-353.
32. M. C. Zuluaga, A. Alonso-Olazabal, X. Murelaga, L.A. Ortega, A comparison of scanning electron microscopy energy dispersive X-ray (SEM/EDX) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for provenance inferences of grog-tempered Bronze Age pottery, *J. Microsc.* **99** (2011) 443-448.
33. P. Ballirano, C. De Vito, L. Medeghini, S. Mignardi, V. Ferrini, P. Matthiae, D. Bersani, P.P. Liottici, A combined use of optical microscopy, X-ray powder diffraction and micro-Raman spectroscopy for the characterization of ancient ceramic from Ebla (Syria) *Cer. Int.* **40** (2014) 16409-16419.
34. A. Angourakis, V. Martinez Ferreras, A. Torrano, J M. Gurt Esparraguera, Presenting multivariate statistical protocols in R using Roman wine amphorae productions in Catalonia, Spain, *J. Archeol. Sci.* **93** (2018) 150-165.

35. M. J. Baxter, Mathematics, Statistics and Archaeometry: the past 50 years or so, *Archaeometry* **50** (2008) 968-982.
36. M. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry, *Infrared spectroscopy in conservation science*, The Getty conservation Institute Los Angeles, 1999.
37. G. Barone, A. Lo Giudice, P. Mazzoleni, A. Pezzino, Chemical characterization and statistical multivariate analysis of ancient pottery from Messina, Catania, Lentini and Siracusa (Sicily), *Archaeometry* **47** (2005) 745-762.
38. L. H. Rasmussen, Y. Bredwa-Mensah, O. K. Borggaard, C. B. Koch, H. Breuning-Madsen, Provenance of pottery determined by soil physico-chemical and chemometric methods: A case study from Frederiksgave, Ghana, *Danish J. Geogr.* **109** (2009) 69-79.
39. J. Froh, Archaeological Ceramics Studied by Scanning Electron Microscopy, *Hyperfine Interact.* **154** (2004) 159-176.
40. M. S. Tite, The impact of Electron Microscopy on Ceramic Studies, *Proceedings of the British Academy* **22** (1992) 111-131.
41. A. Tsolakidou, V. Kolikoglou, Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence, *Anal. Bioanal. Chem.* **374** (2002) 566-572.
42. A. E. Pillay, Analysis of archaeological artefacts: PIXE, XRF or ICP-MS? *JRNC* **247** (2001) 593-595.
43. W. D. Stoner, The analytical nexus of ceramic paste composition studies: A comparison of NAA, LA-ICP-MS, and petrography in the prehispanic Basin of Mexico, *J. Archeol. Sci.* **76** (2016) 31-47.
44. M. J. Baxter, A Review of Supervise and Unsupervised Pattern Recognition in Archaeometry, *Archaeometry* **48** (2006) 671-694.
45. R. P. Freitas, C. Calza, T. A. Lima, A. Rabelloc, R. Tadeu Lopes, EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics, *X-Ray Spectrom.* **39** (2010) 307-310.
46. O. Jović, T. Smolić, Z. Jurišić, Z. Meić, T. Hrenar, Chemometric analysis of Croatian Extra Virgin Olive Oils from Central Dalmatia Region, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 335-344.

47. J. Buxeda i Garrigós, V. Kilikoglou, P.M. Day, Chemical and mineralogical alterations of ceramics from a late Bronze Age kiln at Kommos, Crete: the effect on the formation of a reference group, *Archaeometry* **43** (2001) 349-371.
48. P.M. Rice, Recent ceramic analysis: function, style and origin, *J. Arch. R.* **4** (1996) 133-163.
49. L. Medeghini, S. Mignardi, C. De Vito, D. Bersani, P. P. Lottici, M. Turetta, L. Nigro, Is Khirbet Kerak Ware from Khirbet al-Batrawy (Jordan) local or imported pottery?, *Anal. Methods* **5** (2013) 6622-6630.
50. A. Konestra, T. Rosić, *845°C Ad Turres*, katalog izložbe, Muzej Grada Crikvenice, 2016.
51. M. Secco, L. Maritan, C. Mazzoli, G. I. Lampronti, F. Zorzi, L. Nodari, U. Russo, S. P. Mattioli, Alteration processes of pottery in lagoon-like environments, *Archaeometry* **53/4** (2011) 809–829
52. G. Montana, L. Randazzo, C.M. Belfiore, M. F. La Russa, S. A. Ruffolo, A.M. De Francesco, A. Pezzino, R. Punturo, V. Di Stefano, An original experimental approach to study the alteration and/or contamination of archaeological ceramics originated by seawater burial, *Periodico di Mineralogia* **83** (2014) 89–120.
53. T. Pradell, M. Vendrell-Saz, W. Krumbein, M. Picon, Altérations de céramiques en milieu marin: les amphores de l'épave romaine de la Madrague de Giens (Var), *Revue d'Archéométrie*, **20** (1996) 47–56.
54. H. Bearat, D. Dofurnier, Y. Nouet, Alterations of ceramics due to contact with seawater, *Archaeologia Polona* **3** (1992) 151-162.
55. C. Pearson, Deterioration of ceramics, glass and stone, in C. Pearson (ed.) *Conservation of Marine Archaeological Objects*, Butterworth-Heinemann (1987) 99–104.
56. P. Lopez-Arce, A. Zornoza-Indart, L. Gomez-Villalba, E. M. Perez-Monserrat, M. Alvarez de Buergo, G. Vivar, R. Fort, Archaeological amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay, *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** (2013) 2031-2042.
57. R. V. de la Villa, R. Garcia Gomenez, M. D. Petit Dominguez, M. I. Rucandio, Physicochemical and Chemometric Characterisation of Late Roman Amphorae from Straits of Gibraltar, *Microchim. Acta* **142** (2003) 115–122.
58. L. Maritan, C. Mazzoli, Phosphates in archaeological finds: implications for environmental conditions of burial, *Archaeometry* **46** (2004) 673-683.

59. B. Šegvić, L. Šešelj, D. Slovenec, B. Lugović, R. Ferreira Mählmann, Composition, Technology of Manufacture, and Circulation of Hellenistic Pottery from the Eastern Adriatic; A Case Study of Three Archaeological Sites along the Dalmatian Coast, Croatia, *Geoarchaeology* **27** (2012) 63-87.
60. M. Ugarković, B. Šegvić, The role of archaeometry in the study of production and dispersal of Hellenistic pottery in Dalmatia, with new evidence on the chemistry of greyware tableware, in G. Lipovac Vrkljan, A. Konestra (ur.), *Pottery Production, Landscape and Economy of Roman Dalmatia. Interdisciplinary approaches*, Archaeopress, Oxford (2018) 89-106.
61. S. Rončević, L. Pitarević Svedružić, Z. Sever Štrukil, I. Miletić Čakširan, Determination of chemical composition of pottery from ancient *Siscia* by ICP-AES after enhanced pressure microwave digestion, *Anal. Methods* **4** (2012) 2506-2514.
62. M. Ritz, L. Vaculíková, E. Plevová, Application of Infrared Spectroscopy and Chemometric Methods to Identification of Selected Minerals, *Acta Geodyn. Geomater.* **8** (2011) 47–58.
63. H. Bozke, S. Akkurt, S. Özdemir, E. H. Göktürk, E.N. Caner Saltık, Quantification of  $\text{CaCO}_3\text{--CaSO}_3\text{--}0.5\text{H}_2\text{O--CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mixtures by FTIR analysis and its ANN model, *Materials Letters* **58** (2004) 723 – 726.
64. V. Chu, L. Regev, S. Weiner, E. Boaretto, Differentiating between anthropogenic calcite in plaster, ash and natural calcite using infrared spectroscopy: implications in archaeology, *J. Archaeol. Sci.* **35** (2008) 905-911.
65. A. Schwedt, H. Mommsen, N. Zacharias, J. Buxeda I Garrigós, Analcime crystallization and compositional profiles—comparing approaches to detect post-depositional alterations in archaeological pottery, *Archaeometry* **48** (2006) 237–251,
66. A. Hein, P. M. Day, P. S. Quinn, V. Kilikoglou, The geochemical diversity of neogene clay deposits in Crete and its implications for provenance studies of Minoan pottery, *Archaeometry* **46** (2004) 357–384.
67. A. Schwedt, H. Mommsen, N. Zacharias, Post-depositional elemental alterations in pottery: neutron activation analyses of surface and core samples, *Archaeometry* **46** (2004) 85–101.

68. S.S. Rai, N.K. Rai, A. K. Rai, U.C. Chattopadhyaya, Rare Earth Elements Analysis in Archaeological Pottery by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrosc. Letters* **46** (2016) 57-62.
69. M.J. Baxter, C.C. Beardah, I. Papageorgiou, M.-A. Cau Ontiveros, P.M. Day, V. Kilikoglou, On statistical approaches to the study of ceramic artefacts using geochemical and petrographic data. *Archaeometry* **50** (2008) 142–157.
70. J. Qi, T. Zhang, H. Tang, H. Li, Rapid classification of archaeological ceramics via laser-induced breakdown spectroscopy coupled with random forest, *Spectrochim. Acta B* **149** (2018) 288-293.
71. P. Nel, C. Lonetti, D. Lau, K. Tam, A. Sagona, R.S. Sloggett, Analysis of adhesives used on the Melbourne University Cypriot pottery collection using a portable FTIR-ATR analyzer, *Vib. Spectrosc.* **53** (2010) 64–70
72. J.P. Hart, The effects of geographical distances on pottery assemblage similarities: a case study from Northern Iroquoia. *J. Archaeol. Sci.* **39** (2012) 128–134.
73. A. Shadmehr, S. Mostafaei, Multivariate Statistical Approaches in Archaeology: A Systematic Review, *IJSOIA* **4**, Vol.2 (2016) 88-93.
74. M.S Tite, Ceramic production, provenance and use - a review. *Archaeometry* **50** (2008) 216–231.
75. J. Remolà Vallverdú, J. Lozano, I. Ruisánchez, M.S. Larrechi, F.X Rius, J. Zupan, New chemometric tools to study the origin of amphorae produced in the Roman Empire, *TrAC Trends Anal. Chem.* **15** (1996) 137-151.
76. K. Schillinger, A. Mesoudi, S.J. Lycett, S.J., Differences in manufacturing traditions and assemblage-level patterns: the origins of cultural differences in archaeological data, *J. Archaeol. Meth. Theor.* **24** (2016b) 640–658
77. A. Angourakis, V. Martínez Ferreras, cerUB - *Protocols for Exploring Archaeometric Data (R Package)*, 2017, Zenodo <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.975450>.
78. C. Capelli , E. Starnini, R. Cabella, M. Piazza, The circulation of Early Neolithic pottery in the Mediterranean: A synthesis of new archaeometric data from the Impressed Ware culture of Liguria (north-west Italy), *J. Archaeol. Sci. Rep.* **16** (2017) 532-541.
79. N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 6th Edition, Pearson Education, Canada, 2010.

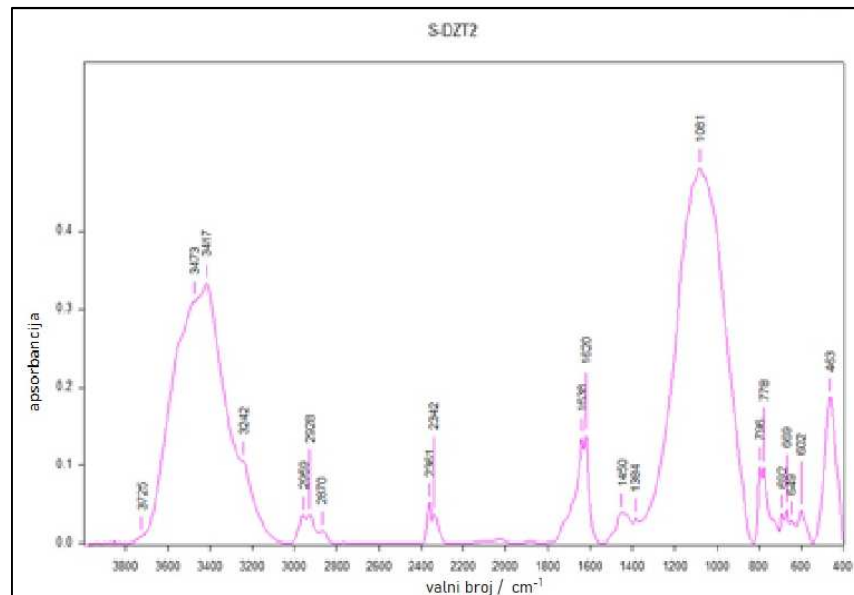
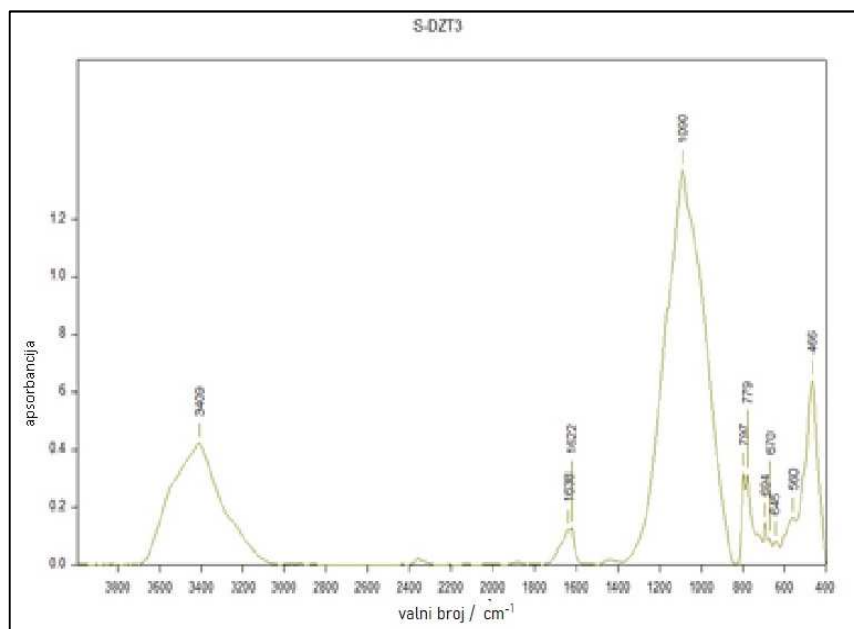


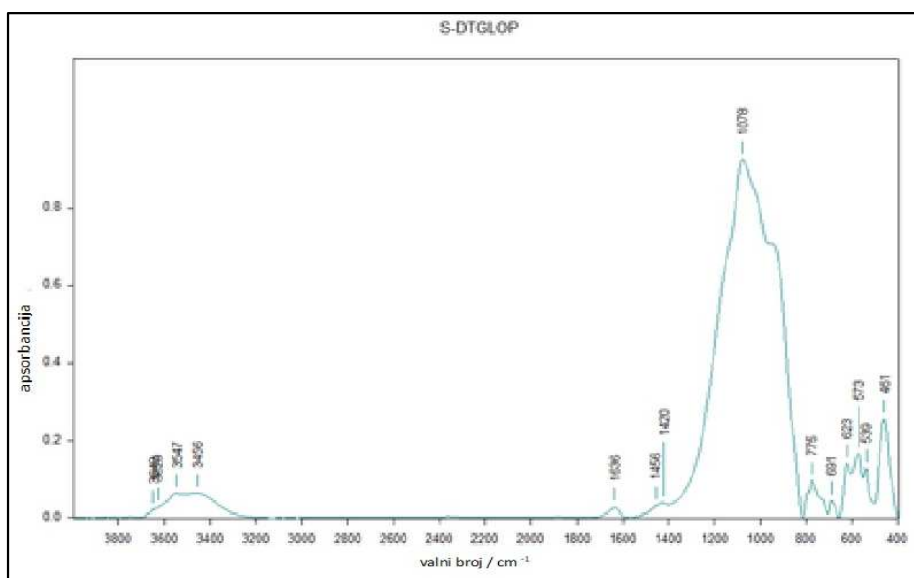
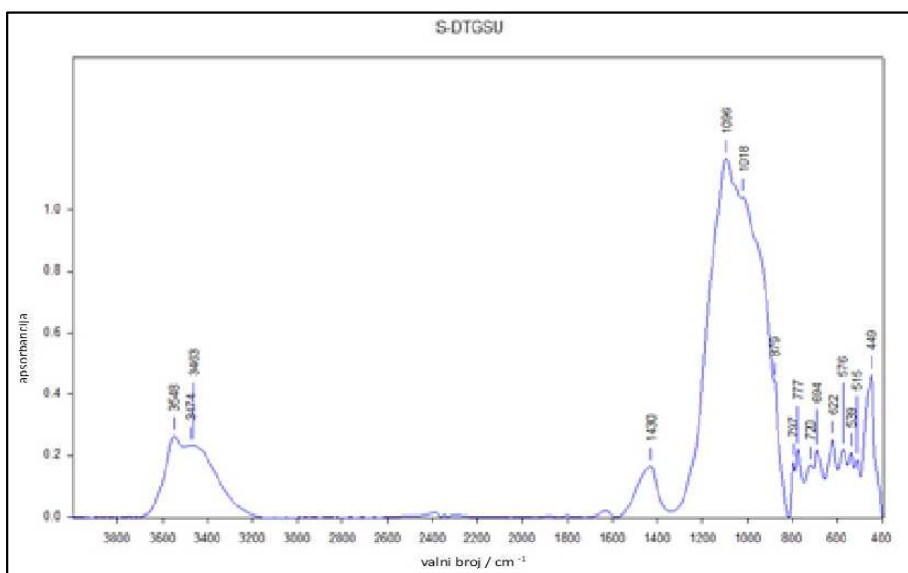
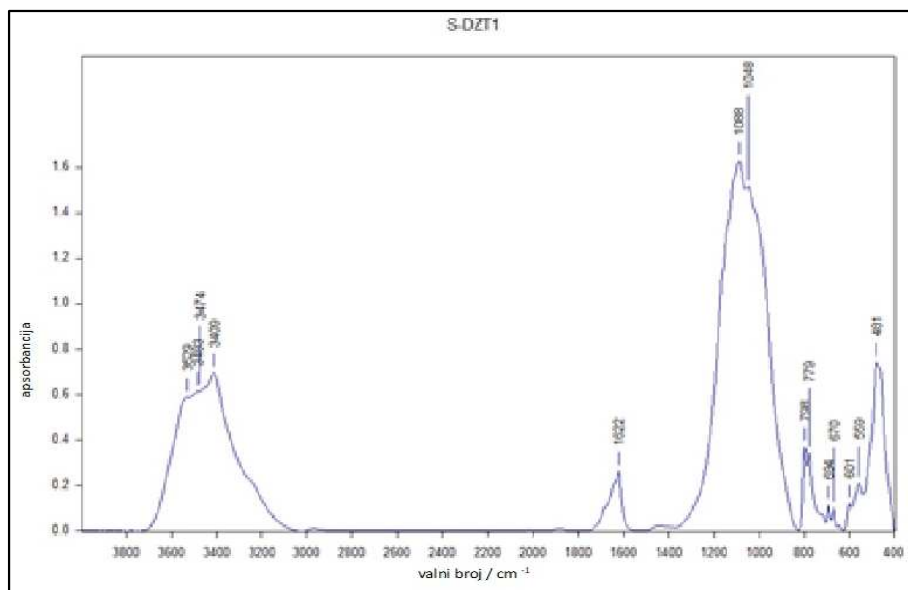
80. H. Gunzler, H.U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
81. G. Velraj, S. Tamilarasu, R. Ramya, FTIR, XRD and SEM-EDS studies of archaeological pottery samples from recently excavated site in Tamil Nadu, India, *Materials Today: Proceedings* **2** (2015 ) 934 – 942.
82. S. R. Levitt, R.A, Condrate, The preparation of fins mineral powders for infrared spectroscopy, *Am. Min.* **55** (1970) 522–524.
83. R. Prost, The influence of the Christiansen effect on I.R. spectra of powders, *Clay. Clay Miner.* **21** (1973) 363-368.
84. S. Baklouti, L. Maritan, Ll. Casas, N. Laridhi Ouazaa , R. Jàrrega , M. Prevosti , C. Mazzoli, B. Fouzaï, S. Larabi Kassaa , M. Fantar, Establishing a new reference group of Keay 25.2 amphorae from Sidi Zahruni (Nabeul, Tunisia), *Appl. Clay Sci.* **132-133** (2016) 140-154.
85. D. Aljinović, V. Jurak, M. Mileusnić, D. Slovenec, F. Presečki, The origin and composition of flysch deposits as an attribute to the excessive erosion of the Slani Potok valley („Salty Creek“), Croatia, *Geol. Croat.* **63/3** (2010) 313-322.
86. A.M.W. Hunt, *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*, Oxford University Press, 2017, Oxford.
87. Pollard, A.M., Heron, C. and Armitage, R.A. (2017) *Archaeological Chemistry*. 3<sup>rd</sup> edition. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
88. L. S. Schleicher, J. W. Miller, S. C. Watkins-Kenney, L. F. Carnes-McNaughton, M. U. Wilde-Ramsing, Non-destructive chemical characterization of ceramic sherds from Shipwreck 31CR314 and Brunswick Town, North Carolina, *J. Archaeol. Sci.* **35** (2008) 2824–2838>
89. G. Eramoa, I. M. Muntoni, S. Gallo, A. De Siena, Approaching the early Greek Colonization in Southern Italy: Ceramic local production and imports in the Siritis area (Basilicata), *J. Archaeol. Sci. Rep.* **21** (2018) 995–1008.
90. C. De Vito, L. Medeghinia, S. Mignardia, F. Coletti, A. Contino, Roman glazed inkwells from the “Nuovo Mercato di Testaccio” (Rome, Italy): Production technology, *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** (2017) 1779–1788.
91. X.Yina, T.J. Huang, H. Gong, Chemical evolution of lead in ancient artifacts -A case study of early Chinese lead-silicate glaze, *J. Eur. Ceram. Soc* **40**, 2020, 2222-2228.

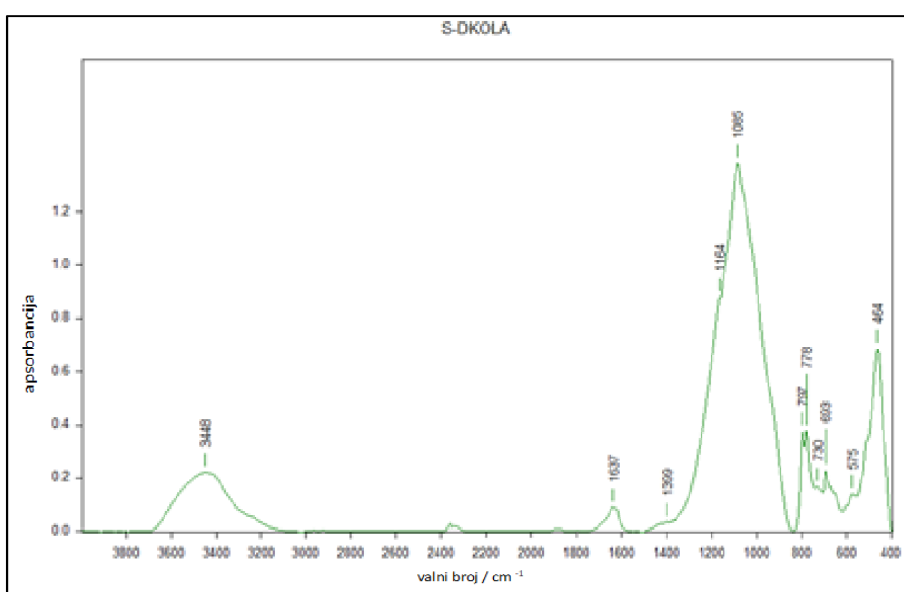
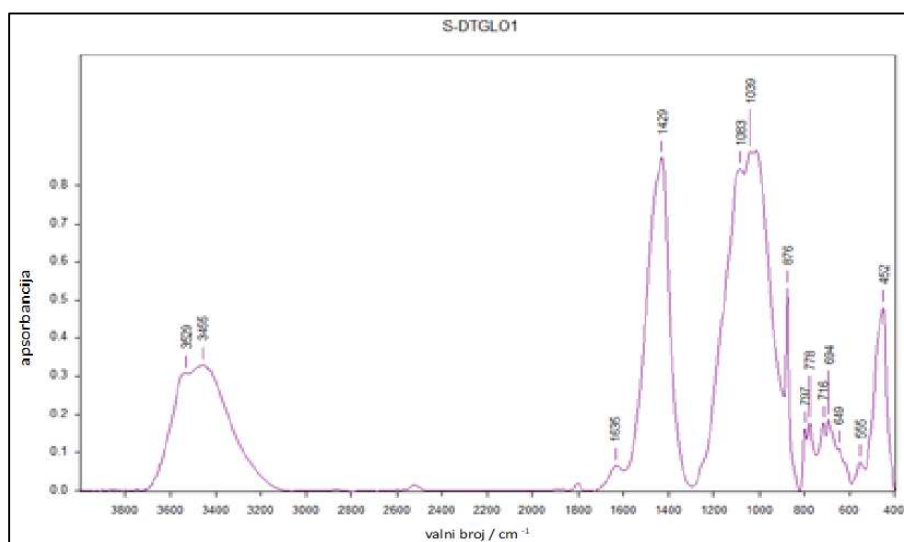
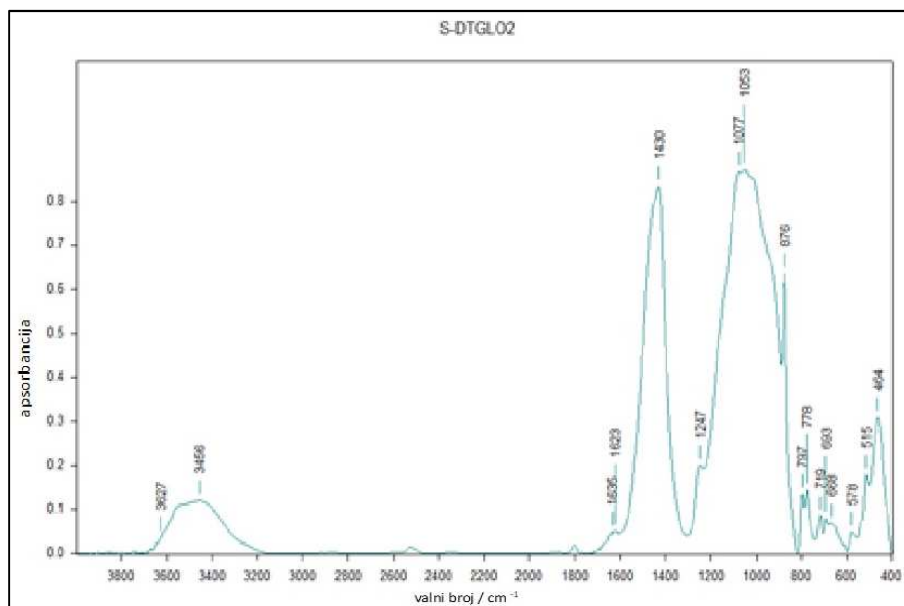
- 
92. G. Barone, P. Mazzolenia, G. V. Spagnolo, S. Raneri, Artificial neural network for the provenance study of archaeological ceramics using clay sediment database, *J. Cult. Her.* **38** (2019) 147–157.

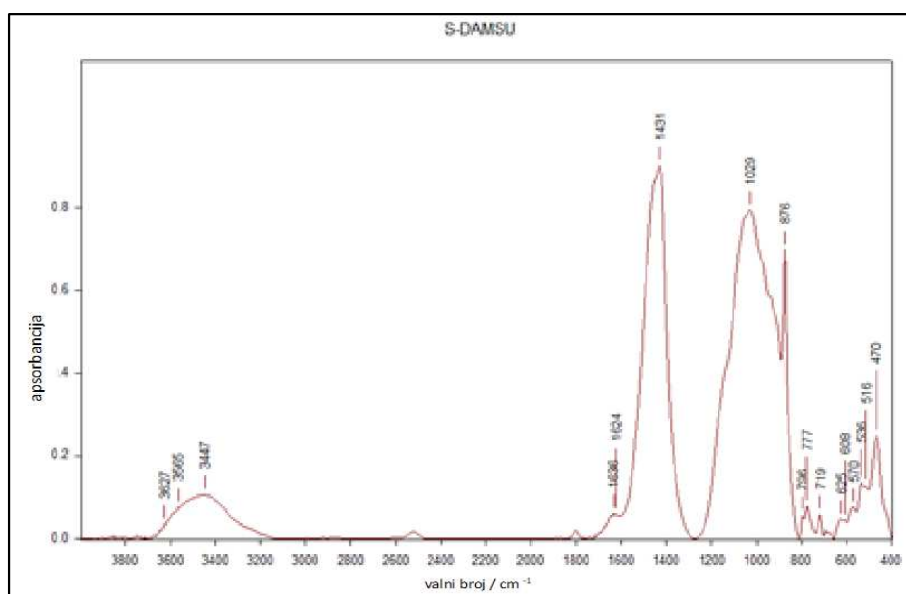
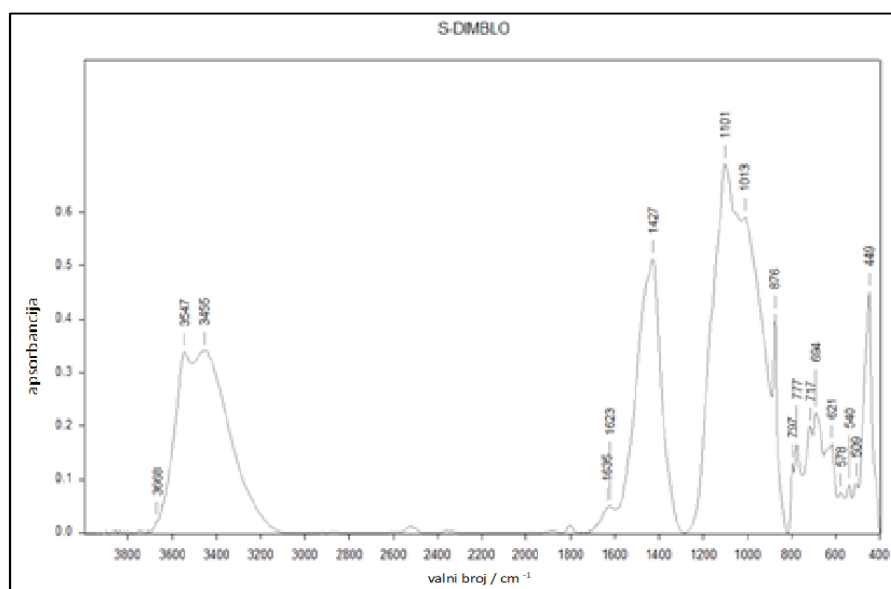
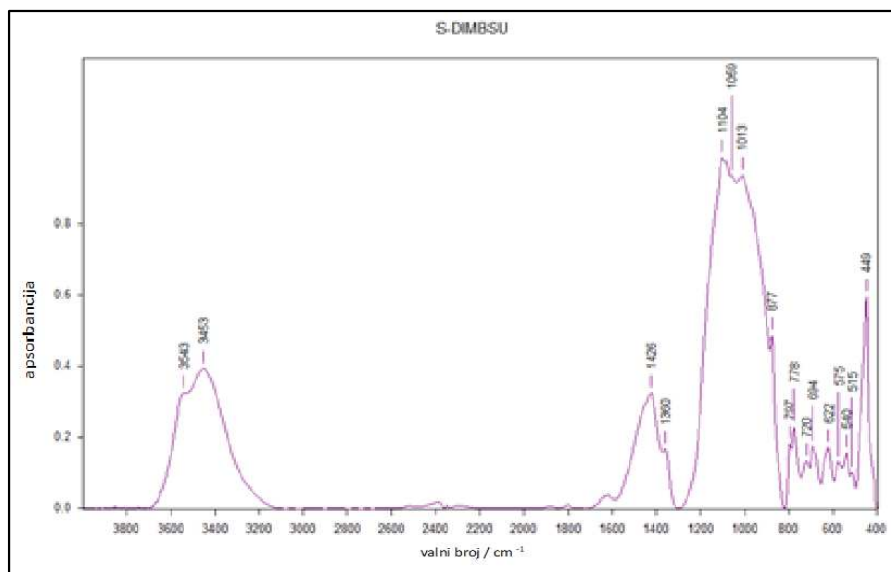
## § 7. PRILOZI

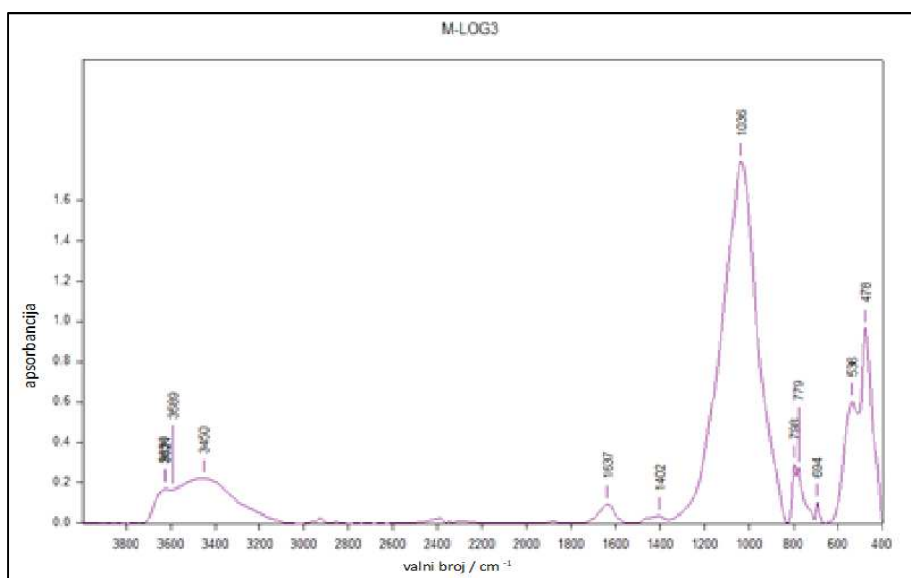
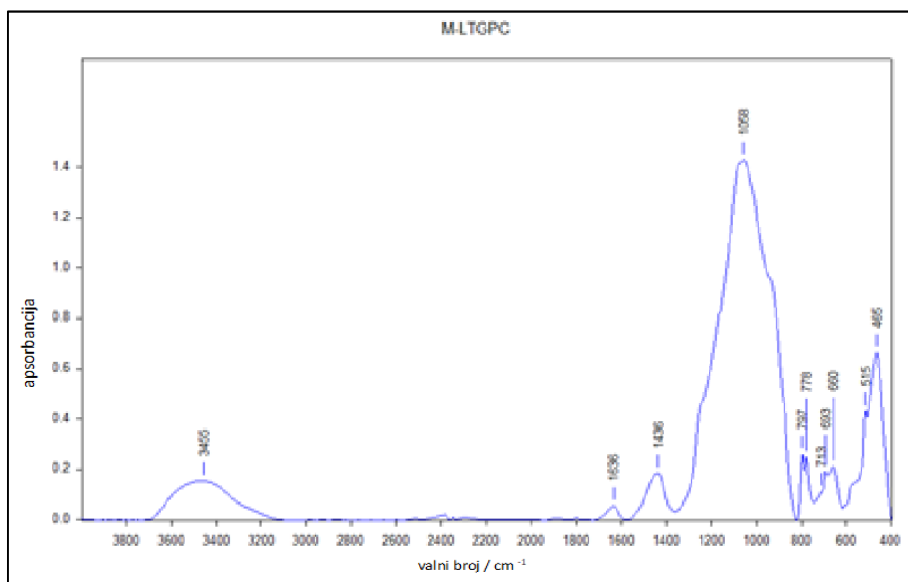
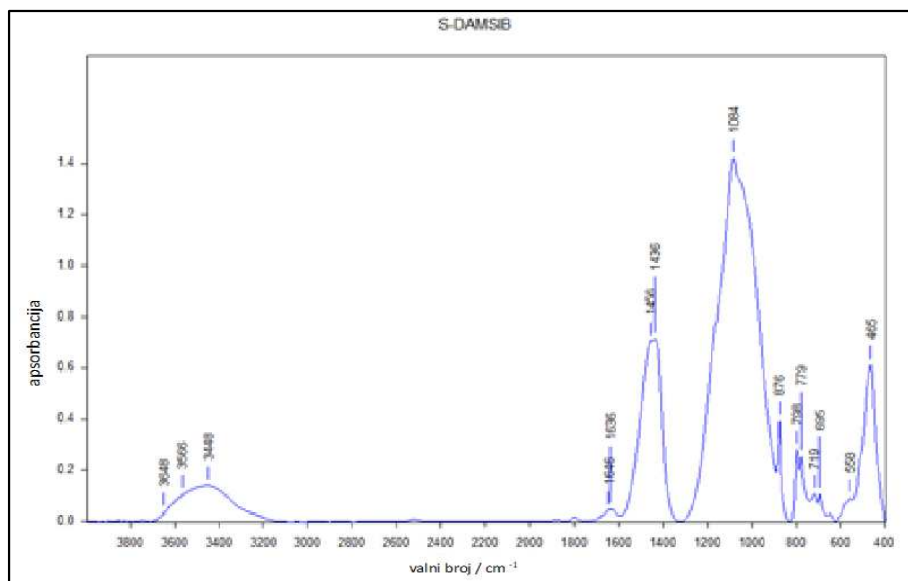
Slike P1-P20. FT-IR spektri uzoraka

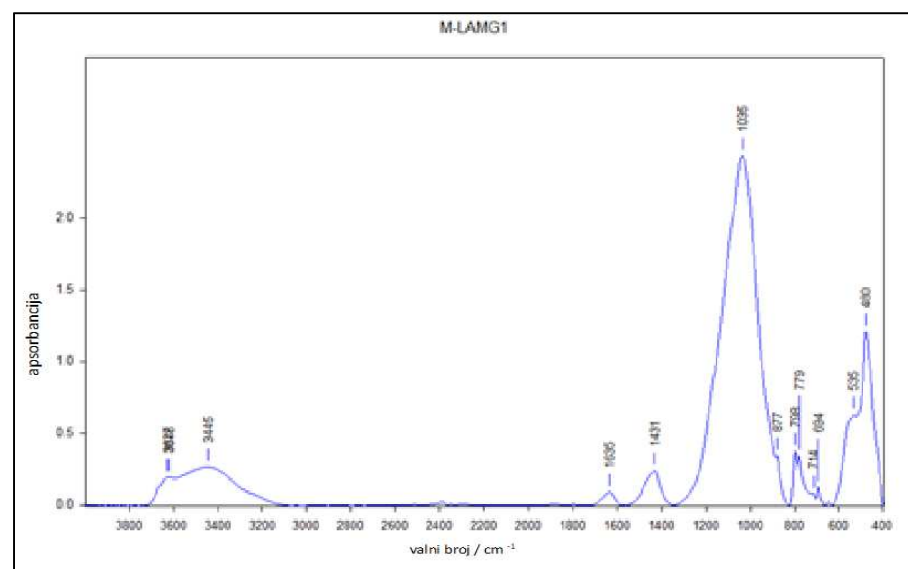
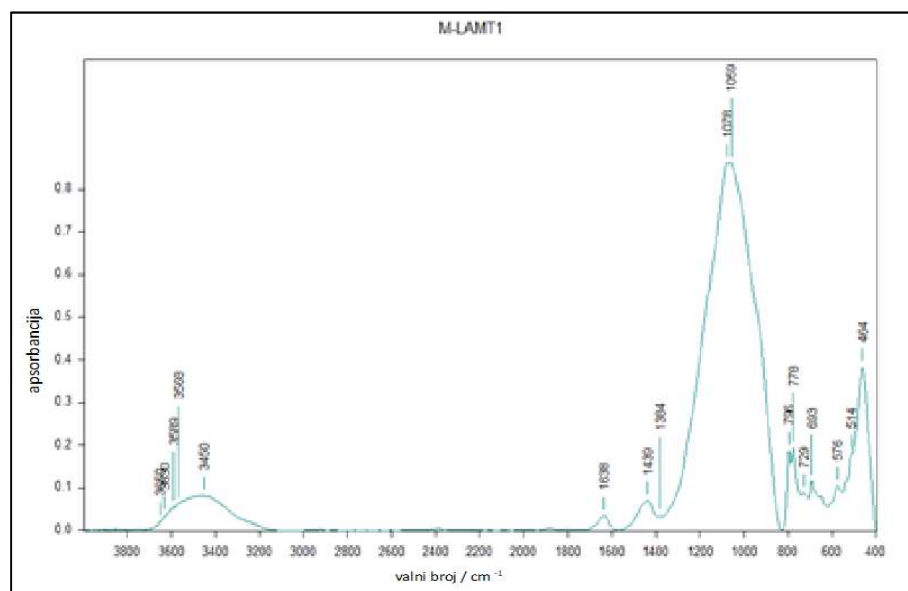
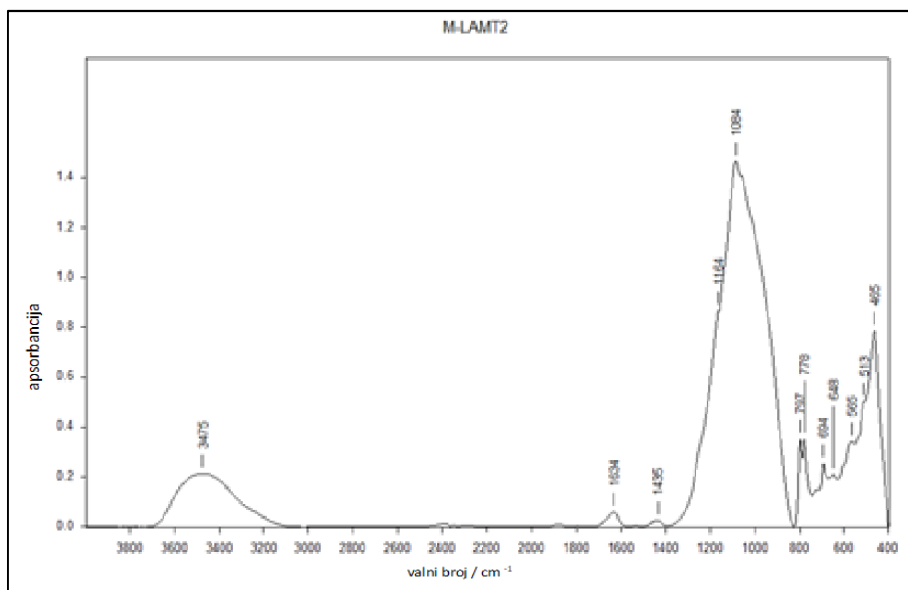




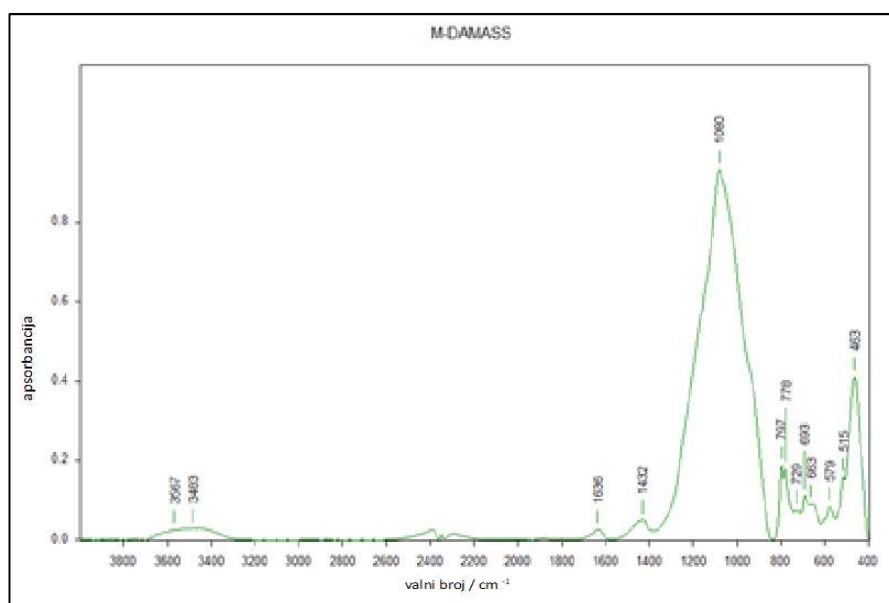
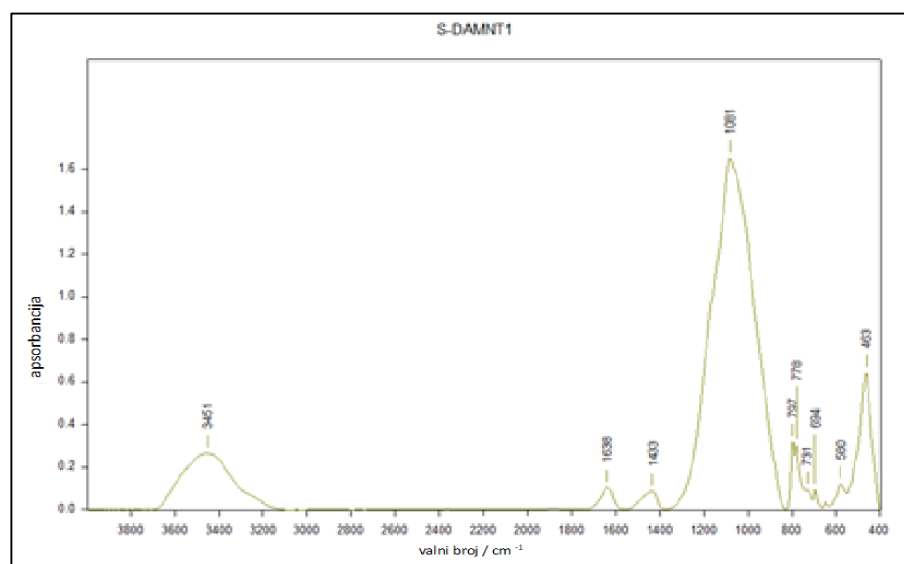
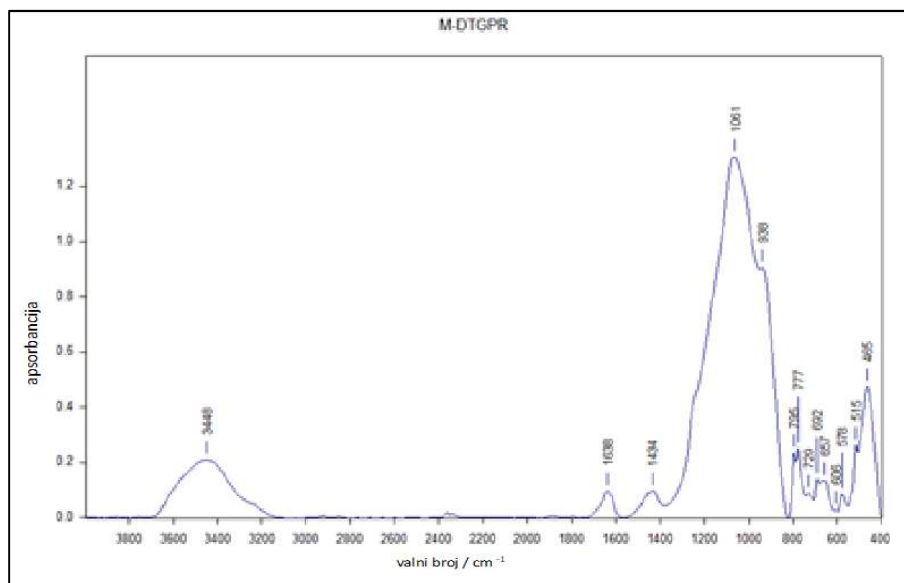












## § 8. ŽIVOTOPIS

### *Osobni podaci*

<b>Ime i prezime:</b>	Tea Zubin Ferri
<b>Datum rođenja:</b>	08.listopada 1983.
<b>Mjesto rođenja:</b>	Koper (Slovenija)

### *Radno iskustvo*

- Zaposlena u Centru za istraživanje materijala Istarske županije METRIS (prijasnji odjel istraživanja i razvoja Istarske razvojne agencije) od kolovoza 2012.godine kao stručna suradnica za istraživački i mjeriteljski rad u području kemijskih analiza, prvenstveno za materijale povijesno-kulturnog značaja. Ispitivanja primjenom svjetlosne i elektronske mikroskopije (SEM/EDS), infracrvene spektroskopije (FT-IR) i mikro-spektroskopije ( $\mu$ FT-IR), fluorescencije x- zraaka (XRF) te optičke emisijske spektrometrije (GDS). Suradnja s brojnim institucijama i laboratorijima u zemlji i inozemstvu. Koordinacija projektnih aktivnosti međunarodnih (EU) i nacionalnih projekata. Vanjska je suradnica Sveučilišta Juraj Dobrila u Puli za kolegij Uvod u arheometriju.
- Koautorica je 5 znanstvenih radova koje indeksira Current Contents, 6 stručna rada, 10 kongresnih priopćenja u vidu predavanja i postera.
- Stručni, mjeriteljski i znanstveni rad u METRIS-u vezan joj je za istraživanje i razvoj metoda svjetlosne i elektronske mikroskopije te infracrvene spektroskopije i mikro-spektroskopije u Fourierovoj transformaciji za materijale zaštićenih kulturnih dobara.
- Sudjelovala je kao vanjski suradnik u tri projekata Hrvatske Zaklade za znanost (REDGREENPLANT, RED, BIONUTRIVINE)
- Sudjelovala je na brojnim projektima financiranim iz programa Europske Unije (IPA Adriatic, Erasmus+, Interreg HR-ITA).
- Članica je Hrvatskog Mikroskopijskog Društva od 2012.godine.
- Članica je Hrvatskog Kemijskog Društva od 2014.godine.

*Izvorni znanstveni radovi*

- Zubin Ferri, Tea; Rončević, Sanda; Lipovac Vrkljan, Goranka; Konestra, Ana  
Postdepositional alterations of terrestrial and marine finds of Roman ceramics from  
Crikvenica production centre (NE Adriatic, Croatia) – A contribution towards  
chemometric classification // *J. Cult. Herit.* (2019) doi:10.1016/j.culher.2019.10.005  
(međunarodna recenzija, prihvaćen)
- Rončević, Sanda; Nemet, Ivan; Zubin Ferri, Tea; Matković-Čalogović, Dubravka,  
Characterization of nZVI nanoparticles functionalized by EDTA and dipicolinic acid:  
a comparative study of metal ion removal from aqueous solutions // *RSC Adv.* **9**  
(2019) 31043-31051. doi:10.1039/C9RA04831F (međunarodna recenzija, članak,  
znanstveni)
- Zubin Ferri, Tea; Pustijanac, Emina; Kovačić, Ines; Bilić, Josipa, Micro-analytical  
Evidence of Copper-Based Pigment and Fungal Contamination of Medieval Mural  
Paintings in Beram, Croatia // *Microscopy and Microanalysis* **25** (2019) 1471-1481,  
doi:10.1017/S143192761901496X (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
- Zdraveva, Emilija; Mijović, Budimir; Govorčin Bajsić, Emi; Slivac, Igor; Holjevac  
Grgurić, Tamara; Tomljenović, Antoneta; Zubin Ferri, Tea; Ujčić, Massimo  
Electrospun PCL/Cefuroxime scaffolds with custom tailored topography // *J. Experim.  
Nanosci.* **14** (2019) 41-55 doi:10.1080/17458080.2019.1633465 (međunarodna  
recenzija, članak, znanstveni)
- Nemet, Ivan; Rončević, Sanda; Bugar, Aleksandra; Zubin Ferri, Tea; Pitarević,  
Lovorka, Classification analysis of archaeological findings from early-iron production  
(Turopolje region, NW Croatia) based on multi-analytical profiling // *J. Anal. At.  
Spectrom.* **33** (2018) 2053-2061. doi:10.1039/c8ja00202a (međunarodna recenzija,  
članak, znanstveni).

*Sudjelovanje na znanstvenim skupovima*

- Tea Zubin, Vedrana Grozdanić, Analysis on pigment, frescoes and mortars by electron and light microscopy, , *Proceedings of the 10th Multinational Congress on Microscopy, 4th –9th September 2011, Urbino (Italija)*. (Poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Tea Zubin Ferri, Chemical characterization of painting layers by means of electron and FTIR microscopy, *Proceedings of the 10th Multinational Congress on Microscopy, 25th – 30th August 2013, Regensburg (Germany)*. (Poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- S. Šustić, Z. Lujić, J. Zagora, T. Zubin Ferri, F. Mihanović, Beneath the surface of mimetic retouching, *I Encontro Internacional De Reintegração Cromática De Bens Culturais, 19th October, 2013*. (Poster i video, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
- Magda Mandić, Andrej Mihevc, Albrecht Leis, Tea Zubin Ferri, Helena Četković, Bruna Pleše, Ines Krajcar Bronić, Moonmilk(?) in Postojna Cave, *22nd INTERNATIONAL KARSTOLOGICAL SCHOOL “CLASSICAL KARST” KARST AND MICROORGANISMS, 16th – 20th June 2014, Postojna (Slovenija)*. (Poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Sanda Rončević, Ivan Nemet, Ana Mihaljević, Tea Zubin Ferri, Spectrometric Characterization of Iron Nanoparticles Preparation using Chelating Ligands, *Proceedings of the Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina with International Participation, 10th- 12th 2014, Sarajevo (BIH)*. (Poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Holjevac Grgurić, Tamara; Govorčin Bajsić, Emi; Zubin, Tea; Mijović, Budimir; Zdraveva, Emilija; Brnardić, Ivan Thermal properties of polycaprolactone/CNT nanocomposites // *COST Meeting, Baltic Polymer Symposium Tallin, Estonia, 2017*. (poster, sažetak, znanstveni)